

7/2013

Veranstaltungen



Kolloquium

Bioakkumulation in aquatischen Systemen:
Methoden, Monitoring, Bewertung

6./7. März 2013 in Koblenz

Koblenz, Juli 2013

Impressum

Herausgeber: Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1
Postfach 20 02 53
56002 Koblenz
Tel.: +49 (0)261 1306-0
Fax: +49 (0)261 1306 5302
E-Mail: posteingang@bafg.de
Internet: <http://www.bafg.de>

Druck: Druckerei Fuck, Koblenz

ISSN 1866 – 220X

DOI: 10.5675/BfG_Veranst_2013.7

URL: http://doi.bafg.de/BfG/2013/Veranst7_2013.pdf

Zitiervorschlag:

Bundesanstalt für Gewässerkunde (Hrsg.): Bioakkumulation in aquatischen Systemen: Methoden, Monitoring, Bewertung. Kolloquium am 6./7. März 2013 in Koblenz. – Veranstaltungen 7/2013, Koblenz, Juli 2013, 86 S.; DOI: 10.5675/BfG_Veranst_2013.7
URL: http://doi.bafg.de/BfG/2013/Veranst7_2013.pdf

Inhalt

Einführung	4
Bedeutung der Richtlinie für Umweltqualitätsnormen (UQN-RL) für das Erreichen von Handlungszielen im Gewässerschutz	
Friederike Vietoris	5
Ableitung von Umweltqualitätsnormen für Biota und erste Einordnung anhand von Ergebnissen der Umweltprobenbank	
Dieter Schudoma und Christa Schröter-Kermani	11
Bioakkumulation in der Stoffbewertung	
Caren Rauert	21
Dioxinbelastung von Futtermitteln und Rindern bei Nutzung von Grünland im Elbe-Überschwemmungsgebiet	
Linda Ungemach, Elke Bruns-Weller, Annette Knoll, Helmut Appuhn, Karl Severin, Corinna Vossler, Katrin Sassen und Josef Kamphues	29
Nutzung von Daten aus dem Umweltmonitoring für die Bewertung des Bioakkumulationspotenzials von Stoffen	
Heinz Rüdel	33
Schadstoffuntersuchungen in Biota – Monitoring und Fallbeispiele aus Niedersachsen	
Dieter Steffen	39
Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring in Bayern	
Georgia Buchmeier, Jürgen Diemer, Hermann Ferling, Gottfried Forster, Michael Rohleder und Manfred Sengl	45
Bioakkumulation in benthischen Organismen an einer Verbringstelle für Baggergut in der Nordsee	
Sabine Schäfer, Maja Karrasch, Uwe Hentschke, Dierk-Steffen Wahrendorf, Evelyn Claus, Georg Reifferscheid und Peter Heininger	50
Equilibrium Sampling of Hydrophobic Organic Contaminants in Sediments	
Philipp Mayer	56
Possibilities of passive sampling to give a proxy for lipid-based biota concentrations	
Foppe Smedes	62
Neue biomimetische Sammelphasen für die Wasser- und Abwasseruntersuchung	
Albrecht Paschke, Carina Wurziger, Heiko Retzbach, Julia Beulig und Gerrit Schüürmann	68
Labormethoden zur Bestimmung der Anreicherung von Metallen und Metalloiden	
Lars Düster, Annkatrin Schmukat, Dennis Ecker, Christoph Heil, Harald Schmid und Björn Meermann	74
Experimentelle Bewertung des Biomagnifikationspotenzials von Chemikalien	
Christian Schlechtriem	81

Einführung

Untersuchungen zur Bioakkumulation sind häufig Bestandteil von regulären oder projekt-orientierten Monitoringprogrammen. Sie liefern einen entscheidenden Beitrag zur Bewertung der Gewässerqualität und des Transferrisikos von Chemikalien in die Nahrungskette.

Organismen können eine Reihe von Substanzen aus dem umgebenden Medium oder über die Nahrung aufnehmen und anreichern (Bioakkumulation). Dies kann zu indirekten, chronischen Schäden führen. In der aquatischen Umwelt spielen dabei besonders persistente, organische Stoffe und Schwermetalle eine Rolle.

Die Quantifizierung von Umweltkontaminanten in Biota kann eine methodische Herausforderung darstellen. Als Alternative zu Messungen in Biota wird daher die Nutzung von Passivsammlern international diskutiert.

Das Kolloquium widmete sich methodischen Aspekten, dem Monitoring sowie der Bewertung von Bioakkumulation in der aquatischen Umwelt. Es richtete sich an Vertreter der Länder, der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung sowie von Behörden und Forschungseinrichtungen, die ein Interesse am Thema Bioakkumulation haben.

Bedeutung der Richtlinie für Umweltqualitätsnormen (UQN-RL) für das Erreichen von Handlungszielen im Gewässerschutz

Friederike Victoris

1 Einleitung

Die Kommission hat am 31.1.2012 einen Vorschlag zur Überarbeitung der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG) und der Richtlinie über Umweltqualitätsnormen (UQN-RL, 2008/105/EG) vorgelegt (Europäische Kommission 2012a). Ziele der Kommission bei der Überarbeitung waren unter anderem:

- > Aktualisierung der Liste der prioritären (gefährlichen) Stoffe inkl. (Überarbeitung) der Umweltqualitätsnormen (UQN) in Wasser, Sediment oder Biota
- > Stärkung der Richtlinie durch Wahl der am besten geeigneten Matrix pro Stoff
- > Verbesserung der Daten- und Wissensbasis durch eine Beobachtungsliste (watch list), um zukünftig neue Stoffe besser auswählen zu können

Dieser Vorschlag befindet sich derzeit in Abstimmung mit dem Europäischen Parlament. Ziel der irischen Präsidentschaft ist eine Einigung in 1. Lesung im April 2013.

Bei Annahme des Vorschlags könnten sich beispielsweise folgende Änderungen ergeben:

- > Aufnahme neuer Stoffe (u. a. Aclonifen, Cypermethrin, Cybutryn, Dicofof, Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), Dioxine/Furane und dl-PCB, Terbutryn) sowie Überarbeitung bestehender UQN
- > bei Nickel und Blei Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit über das Bioligandenmodell
- > mehr Biota-UQN – insgesamt für 11 Stoffe
- > Bildung der Gruppe der ubiquitären Stoffe (u. a. Polybromierte Diphenylether (PBDE), Quecksilber, Tributylzinnkation, PFOS, Dioxin/Furane und dl-PCB) verbunden mit verringerten Monitoringpflichten und gesonderten Darstellungsmöglichkeiten

Seitens der Kommission war auch die Aufnahme des Arzneistoffes Diclofenac sowie der Hormone 17 α -Ethinylöstradiol und 17 β -Östradiol geplant. Nach derzeitigem Stand der Diskussion würden diese Stoffe jedoch auf die Beobachtungsliste verschoben – bei paralleler Entwicklung einer Arzneistoffstrategie seitens der Kommission.

2 UQN-RL als „Sicherheitsnetz“

Die Kommission selber sieht die UQN-RL als notwendiges Sicherheitsnetz für den Gewässerschutz an, um bestehende Lücken in anderen Rechtsbereichen abzufedern: „For the possible new PS (priority substances) identified in the current review, the fact that there is a need to regulate them under the WFD probably results in part from imperfection in the models and assumptions used in the implementation of the upstream legislation controlling their authorisation and use. The WFD acts in that respect as a "safety net".“ (Europäische Kommission 2012b).

Die Funktion als Sicherheitsnetz fußt auf der Tatsache, dass bei Überschreitung einer UQN Maßnahmen durchzuführen sind. Diese Maßnahmen können je nach Bedeutung der Überschreitungen/Quelle auf europäischer und oder nationaler/lokaler Ebene durchzuführen sein:

- > europäische Maßnahmen (Produktregelungen, Zulassungen)
- > nationale und regionale Maßnahmen (z. B. Maßnahmen an der Quelle, Behandlung von Abwasserteilströmen, zentrale Maßnahmen bei Kläranlagen, Information der Öffentlichkeit ...)

Wie gut das Sicherheitsnetz ist, hängt von den Verknüpfungen zu anderen Rechtsbereichen ab.

3 Optimierungspotenzial in Bezug auf andere Rechtsbereiche

Grundsätzlich werden die prioritären Stoffe im Wasserrecht anhand ihrer Gewässerrelevanz ausgewählt, nicht anhand der Tatsache, ob ein Stoff bereits in einer anderen Gesetzgebung geregelt wäre. Unabhängig davon sollte jedoch eine stärkere Verbindung zwischen den unterschiedlichen Rechtsbereichen bestehen. Zurzeit besteht ein rein additiver Ansatz zwischen Stoffrecht, der Richtlinie über Industrieemissionen (IED, 2010/75/EU) und der WRRL – mit wenigen Überschneidungen/Verschränkungen zwischen den verschiedenen Rechtsbereichen. Bei Überschreiten einer UQN ist bisher nur in Artikel 61 der Verordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH, 1907/2006/EG) eine Überprüfung einer Zulassung vorgesehen. Es gibt zurzeit keine Rückkopplung mit der Pflanzenschutzmittel-, Biozid- oder Arzneimittelzulassung.

Optimierungspotenzial ist daher vorhanden (Europäisches Parlament 2012), z. B.:

REACH: Neben der Überprüfung der Zulassung nach Art. 61 bei Überschreitung der UQN mit anschließender möglicher Beschränkung der Zulassung und Aufnahme in Anhang XVII (Beschränkung der Herstellung, des Inverkehrbringens und der Verwendung) könnte generell für jeden Stoff der UQN-RL ein Stoffdossier seitens der European Chemicals Agency (ECHA) erstellt werden mit anschließender Aufnahme in den Anhang XIV (Verzeichnis der zulassungspflichtigen Stoffe). Dies ist besonders für diejenigen Stoffe von Bedeutung, die bereits reguliert sind, ohne dass die Gewässer messbar entlastet wurden.

Biozidrecht (528/2012/EG, Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten): Hier gäbe es verschiedene Optionen. Eine Einstufung als prioritär gefährlicher Stoff könnte als zusätzliches Ausschlusskriterium in Art. 5 (1) neben den bisherigen Kriterien

wie z. B. mutagen oder karzinogen aufgenommen werden. Ebenso könnte die Überschreitung der UQN als neues Kriterium bei den „unannehmbaren Auswirkung auf die Umwelt“ gemäß Art. 19 (1)(b)(iv) integriert werden. Hinsichtlich der Zulassung wäre ein Rückkopplung mit Art. 48 (Aufhebung oder Änderung einer Zulassung) überlegenswert.

Die hier gemachten Ausführungen zum Biozidrecht gelten mehr oder weniger analog für das Pflanzenschutzrecht (1107/2009/EG, Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln). Neben den oben genannten Beispielen gibt es auch Optimierungspotenzial in Bezug zur IED und zum Arzneimittelrecht (Europäisches Parlament 2012; Umweltbundesamt 2011).

Zudem gibt es Inkonsistenzen zwischen der UQN-RL und dem Lebensmittelrecht. Hier wurden zum Beispiel für die PBDE Biota-Normen abgeleitet, die nicht mit der Bewertung durch die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) in Einklang stehen. In der UQN-RL wurde für das Schutzgut menschliche Gesundheit via Fischkonsum eine Biota-UQN von 0,0085 µg/kg Nassgewicht PBDE abgeleitet. Dagegen hat die EFSA am 20.12.2012 für Polychlorierte Biphenyle (PCB) festgestellt, „dass das Risiko für die europäische Bevölkerung durch die lebensmittelbedingte Exposition gegenüber PCB nicht besorgniserregend wäre, da die PCB in Europa nicht mehr erzeugt noch verwendet würden und die Umweltkonzentrationen niedrig sind und weiter abnehmen.“ (EFSA 2012)

4 Bedeutung von (Biota-)Grenzwerten für den wasserwirtschaftlichen Vollzug

Nach § 27 WHG ist bei natürlichen Gewässern bis zum 22.12.2015 eine Verschlechterung des ökologischen und chemischen Zustands zu vermeiden (Verschlechterungsverbot) und ein guter ökologischer und chemischer Zustand zu erhalten bzw. zu erreichen (Zielerreichungsgebot). Ist dies nicht der Fall, sind entsprechende Bewirtschaftungsmaßnahmen durchzuführen. Das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) setzt das Bewirtschaftungskonzept der Wasserrahmenrichtlinie („kombinierte Ansatz“) erstmals bundesrechtlich einheitlich um. Hierbei sind unter anderen folgenden Anforderungen bei einer Einleitung zu beachten:

- > Emissionsbetrachtung: generelle Anforderungen, unabhängig von der konkreten Einleitungssituation nach dem Stand der Technik
- > Immissionsbetrachtung: ergänzende bzw. weitergehende Anforderungen, wenn die konkrete Gewässersituation diese erfordert (basieren in der Regel auf Überschreitung von UQN der Oberflächengewässerverordnung (OGewV))
- > Bewirtschaftungsziel: der gute ökologische/gute chemische Zustand (§ 27 Abs. 1 Nr. 2 WHG)
- > § 57 Abs. 1 Nr. 2 WHG: weitergehende Anforderungen über den Stand der Technik hinaus, Grundlage: Bewirtschaftungsentscheidungen über den zu erreichenden Gewässerzustand

Sofern Stoffe, die in der OGewV geregelt sind, durch Einleitung in das Gewässer gelangen, ist sicherzustellen, dass die Frachten der Einträge die Konzentration nicht so erhöhen, dass eine Überschreitung der UQN zu erwarten wäre. Dies kann zum Beispiel über eine Befristung von Bescheiden, Prüfvorbehalte oder Nebenbestimmungen erreicht werden.

Für Stoffe, die nicht gesetzlich geregelt sind, aber dennoch einen Einfluss auf den guten Zustand haben, sind Bewirtschaftungsmaßnahmen deutlich schwerer durchzusetzen – aber nicht vollkommen unmöglich (Bsp. PFT in NRW). Gesetzliche Regelungen sind daher mehr als wünschenswert!

An der Lippe werden derzeit seitens der Bezirksregierungen Bewirtschaftungsmaßnahmen aufgrund der Überschreitung der Biota-UQN für Quecksilber umgesetzt. Hierfür werden die möglichen Handlungsmöglichkeiten für eine effektive wasserwirtschaftliche Bewirtschaftung unter Berücksichtigung der Verhältnismäßigkeit geprüft, u. a.:

- > Gespräche mit Kraftwerksbetreibern entlang der Lippe zur Anpassung der Einleitungserlaubnisse (Absenkung der Überwachungswerte, Festlegung einer Quecksilber-Jahresfracht)
- > Optimierung der Betriebsweise von Anlagen zur Ableitung, Behandlung und zum Rückhalt von Niederschlagswasser in Trennsystemen bzw. zum Rückhalt von Mischwasser
- > Neubau und Anpassung von Anlagen zur Ableitung, Behandlung und zum Rückhalt von Abwasser in Trennsystemen bzw. zum Rückhalt von Mischwasser

Der Anteil der Belastungen aus den über 90 kommunalen Kläranlagen im Einzugsgebiet der Lippe wird auf ungefähr 6 bis 12 % geschätzt. Maßnahmen zur Reduzierung der Quecksilberbelastungen sind auf den Kläranlagen selber praktisch nicht möglich, jedoch Überprüfungen und gegebenenfalls Maßnahmen bei indirekt einleitenden Betrieben.

5 Fazit

Die UQN-RL als integraler Bestandteil der WRRL ist ein wichtiges Instrument zur Erreichung der Handlungsziele für die Gewässer! Jedoch ist die Größe und Stärke des „Sicherheitsnetzes“ weiter zu optimieren! Zudem gibt es die Notwendigkeit von weiteren Optimierungen auf (inter)nationaler (Rechts)Ebene(n), um tatsächliche notwendige Bewirtschaftungsmaßnahmen am Gewässer durchsetzen zu können bzw. Handlungsziele erreichbar zu machen.

Literatur

EFSA (2012). http://www.efsa.europa.eu/de/topics/topic/bfr.htm#efsa_activities
(letzter Zugriff 27.03.2013).

Europäische Kommission (2012a): PROPOSAL FOR A DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. SEC(2011) 876 final.

Europäische Kommission (2012b): IMPACT ASSESSMENT. Accompanying the document PROPOSAL FOR A DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. SEC(2011) 1547 final.

Europäisches Parlament (2012): ÄNDERUNGSANTRÄGE 29 – 160. Entwurf eines Berichts. Richard Seeber. (PE492.914v01-00). Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. 2011/0429 (COD).

Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz - **WHG**) vom 31. Juli 2009 (BGBl. I S. 2585), das zuletzt durch Artikel 6 des Gesetzes vom 21. Januar 2013 (BGBl. I S. 95) geändert worden ist

Richtlinie **2000/60/EG** des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (WRRL)(ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1).

Richtlinie **2008/105/EG** des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

Richtlinie **2010/75/EU** des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) (Neufassung) (ABl. L 334 vom 17.12.2010, S. 17)

Umweltbundesamt (2011): Ergebnisse des Workshops „Monitoring von Arzneimitteln in der Umwelt - Notwendigkeit, Erfahrungen und Perspektiven für die Arzneimittelzulassung“: (letzter Zugriff auf den Link 27.03.2013)
http://www.umweltbundesamt.de/chemikalien/arzneimittel/workshop_monitoring_arzneimittel.htm

Verordnung (EG) Nr. **1907/2006** des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission (ABl. L 136 vom 29.05.2007, S. 3)

Verordnung (EG) Nr. **1107/2009** des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Oktober 2009 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln und zur Aufhebung der Richtlinien 79/117/EWG und 91/414/EWG des Rates (ABl. L 309 vom 24.11.2009, S. 1)

Verordnung (EU) Nr. **528/2012** des Europäischen Parlaments und des Rates vom 22. Mai 2012 über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten (ABl. L 167 vom 27.06.2012, S. 1)

Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - **OGewV**) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429)



Kontakt:

Dr. Friederike Victoris

Ministerium für Klimaschutz, Umwelt,
Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz
(MKULNV) des Landes Nordrhein-Westfalen
Schwannstraße 3
40476 Düsseldorf
Tel.: 0211/ 4566 317
E-Mail: friederike.victoris@mkulnv.nrw.de

Jahrgang: 1970

1989-1995

Studium der Biologie an der RWTH Aachen

1996-2003

Wissenschaftliche Mitarbeiterin im LUA NRW

2003-2008

Dezernentin im Staatlichen Umweltamt Herten
bzw. Bezirksregierung Münster: „Biologische Un-
tersuchungen, Monitoring, WRRL, Gewässergüte“

Seit 2006

Ländervertreterin für den Themenbereich „Piori-
täre Stoffe“ auf Rats- und Kommissionsebene

2008-2012

LANUV NRW: Fachbereichleitung „Chemischer
und ökologischer Zustand der Oberflächengewäs-
ser, biologische Gewässeruntersuchungen“

Seit Nov 2012

Referentin im MKULNV, Referat IV-5
(Grundsatzfragen der Wasserwirtschaft,
Oberflächengewässer- und Grundwasser-
beschaffenheit, Wasserversorgung)

Ableitung von Umweltqualitätsnormen für Biota und erste Einordnung anhand von Ergebnissen der Umweltprobenbank

Dieter Schudoma und Christa Schröter-Kermani

1 Einleitung

Ziel der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) ist es, dass die Qualität der Oberflächengewässer einen guten Zustand erreicht. Um beurteilen zu können, wann sich ein Gewässer in einem chemisch guten Zustand befindet, bedarf es Qualitätsnormen zur Beurteilung von bestehenden stofflichen Belastungen. Neben dem Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften des Süßwassers und des Meeres sind auch die Endglieder der aquatischen Nahrungskette und die Gesundheit des Menschen bei der Ableitung dieser Normen zu betrachten (Abb. 1). Die im Jahr 2000 verabschiedete Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) enthielt keine methodischen Vorgaben, wie Umweltqualitätsnormen (UQN) für Prioritäre Stoffe abzuleiten und zu berechnen sind. Das erste Methodenkonzept wurde von LEPPER (2005) im Auftrag der Europäischen Kommission entwickelt. Es berücksichtigt vor allem das methodische Vorgehen zur Ableitung einer Predicted No Effect Concentration (PNEC) bei der europäischen Alt- und Neustoffbewertung. Inzwischen wurde das Konzept zur Ableitung von UQN (engl. EQS - Environmental Quality Standards) weiterentwickelt. Unter anderem wurde die Ableitung von UQN für Metalle, Biota und Sedimente fortgeschrieben und an die aktuellen Leitdokumente zur REACH-Verordnung (EG/1907/2006) angepasst. Das Leitdokument „Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards“ (TG EQS) (EC 2011) ist vom wissenschaftlichen Komitee der EU SCHER (2010) begutachtet worden und dient für



Prioritäre Stoffe als Grundlage für das Erstellen von EQS-Dossiers. Aus den Qualitätsstandards (QS), die für die relevanten Schutzgüter berechnet werden, sollte der QS für das empfindlichste Schutzgut als umfassende UQN für „Prioritäre Stoffe“ verwendet werden. Im TG EQS wird auch empfohlen, es für die Ableitung von UQN für flussgebietsspezifische Stoffe einzusetzen, insbesondere da hierfür im Anhang V, Kapitel 1.2.6 der WRRL nur einige grundlegende Vorgaben zum methodischen Vorgehen gemacht werden.

Abb. 1:

Schutzgüter und Entwicklung von Umweltqualitätsnormen, Bildquelle: Harro Maas; Titelbild in Umweltbundesamt (1993)

2 Ableitungsmethoden

2.1 Stoffauswahl für die Entwicklung von Qualitätsstandards für Biota

Qualitätsstandards für Biota (QS_{biota}) sind für die Stoffe abzuleiten, die im Gewässer vorkommen und im besonderen Maße, z. B. in Fischen, akkumulieren. Das Leitdokument TG EQS sieht folgende in Abb. 2 dargestellten Schwellenwerte und Stoffeigenschaften vor, die eine Ableitung von Werten auslösen. Vor allem wenn gemessene Werte für den Biomagnifikationsfaktor (BMF) >1 sind, d. h. der Stoff reichert sich über die trophischen Ebenen an; oder der Biokonzentrationsfaktor (BCF) oder der Bioakkumulationsfaktor (BAF) ≥ 100 sind, ist eine Ableitung eines (QS_{biota}) vorgesehen. Der BCF beschreibt die Aufnahme eines Stoffes im Fisch über die Wasserphase. Der Bioakkumulationsfaktor beschreibt die Aufnahme über die Wasserphase und die Nahrung.

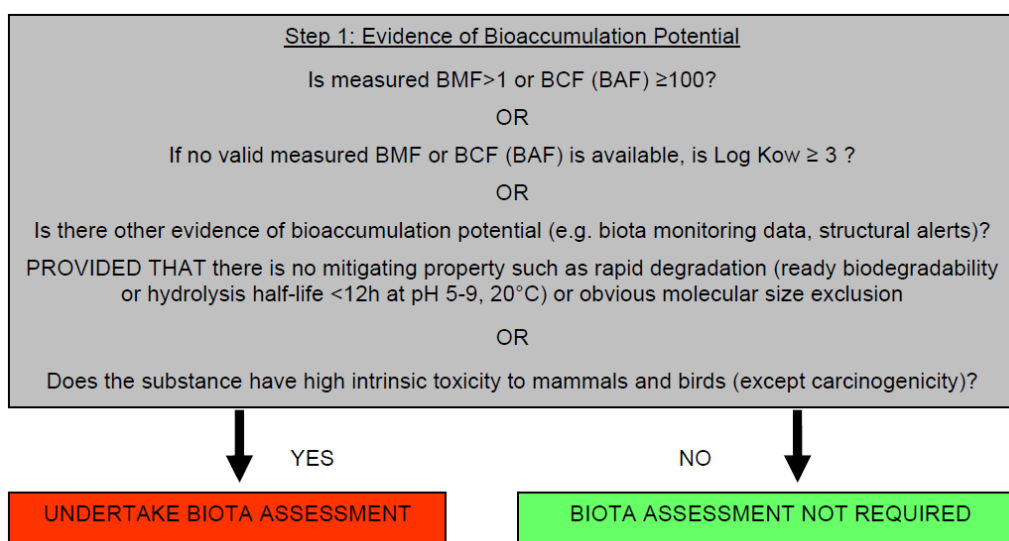


Abb. 2: Auslösewerte für die Ableitung eines Qualitätsstandards für Biota (Quelle: EC 2011)

2.2 Ableitung von QS für Wildtiere

Ausgehend von der Dosis, die bei oraler Stoffaufnahme im Labor keinen nachteiligen Effekt für das Versuchstier, z. B. bei Ratten oder Hühnervögeln, hat ($NOAEL_{oral}$), wird ein QS zum Schutz von Wildtieren wie folgt berechnet: Der $NOAEL_{oral}$ wird mit dem Verhältnis von Körpergewicht zur täglichen Futteraufnahme (bw/DFI) multipliziert, um die NOEC für das Futter zu erhalten. Liegen nur Angaben für den $NOAEL_{oral}$ vor, werden im TG EQS (Table 4.1) festgelegte „Conversion factors“ (bw/DFI) für die untersuchte Testspezies verwendet. Der niedrigste NOEC für das Tierfutter wird als TOX_{oral} ausgewählt und durch den entsprechenden Sicherheitsfaktor dividiert. Der Sicherheitsfaktor AF_{oral} ist in Abhängigkeit von der Testdauer des Tierversuchs zu wählen (Tabelle 1). Der Sicherheitsfaktor beinhaltet dabei auch, dass das Futter von Labortieren einen höheren Energiegehalt als der Energiegehalt des Futters von Wildtieren besitzt.

$$NOEC_{oral} = NOAEL_{oral} \frac{bw}{DFI}$$

- $NOEC_{oral}$ = no observed effect concentration ($mg \cdot kg^{-1}$ food);
- $NOAEL_{oral}$ = no observed adverse effect level [$mg \cdot kg^{-1} bw \cdot d^{-1}$];
- DFI = daily food intake ($g \text{ food} \cdot d^{-1}$); and
- bw = body weight (g).

$$QS_{biota, secpois, fw} = \frac{TOX_{oral}}{AF_{oral}} \quad - \quad \text{secpois} = \text{secondary poisoning}$$

Bei Stoffen, die eine Biomagnifikation zeigen, ist für den marinen Bereich noch zusätzlich die Biomagnifikation zu berücksichtigen, da es Säugetiere gibt, die sich teilweise von anderen Säugetieren ernähren. Dies berücksichtigt, dass die Überwachung aber auf Grundlage der Konzentration in Fisch erfolgt.

$$QS_{biota, secpois, sw} = \frac{TOX_{oral}}{AF_{oral} \cdot BMF_2}$$

Tabelle 1

Sicherheitsfaktor AF_{oral} für Berechnung einer $QS_{biota, secpois}$ bei der Standardmethode

TOX_{oral}	Duration of test	AF_{oral}
$NOEC_{oral, birds}$	chronic	30
$NOEC_{oral, mammals}$	28 days	300
	90 days ^a	90
	chronic	30

^a for consideration of reproduction studies

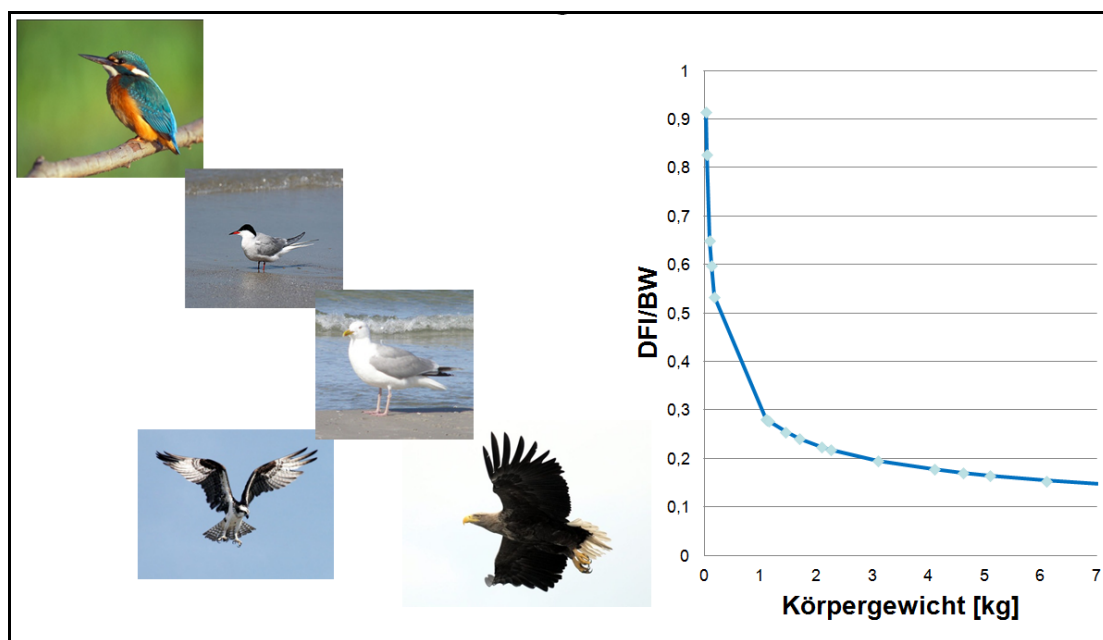


Abb. 3: Verhältnis Futtergewicht zu Körpergewicht bei fischfressenden Vögeln (Bildquellen ¹⁾)

¹ Bildquellen:

Eisvogel	http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/ff/f1/Alcedo_atthis_2_%28Lukasz_Lukasik%29.jpg
Silbermöwe	http://www.umweltprobenbank.de/upb_static/paperclip/images/10169/normal.jpg?1259685367
Flussseeschwalbe	http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Common_Tern.jpg
Fischadler	http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0f/OspreyNASA.jpg
Seealder	http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8f/Seeadler-flug.jpg/300px-Seeadler-flug.jpg

In einer verfeinerten Methode kann aus der niedrigsten Dosis $NOAEL_{oral}$ für Labortiere sowie der Nahrungsaufnahme und des Körpergewichts von Wildtieren die $QS_{biota,secpois}$ für relevante Schlüsselarten berechnet werden. Schlüsselarten sind beispielsweise Arten, die sich fast ausschließlich von Fischen oder anderen Wasserorganismen ernähren und täglich viel Nahrung im Vergleich zum Körpergewicht benötigen. Abbildung 3 zeigt das Verhältnis vom Futtergewicht zum Körpergewicht in Abhängigkeit vom Körpergewicht. Der Eisvogel mit einem Körpergewicht von etwa 35 bis 40 g frisst täglich eine Futtermenge (überwiegend Fisch), die bis zu 90 % seines eigenen Körpergewichtes entspricht. Der Fischadler mit einem Körpergewicht von etwa 1,5 bis 2 kg frisst täglich ein Fischgewicht, das bis zu 20 % seines eigenen Körpergewichtes beträgt.

$$NOEC_{wildlife} = NOAEL_{laboratory} * (bw_{wildlife}/DFI_{wildlife})$$

Bei den Säugetieren ist für den Süßwasserbereich der Fischotter und der Nerz als Schlüsselart zu nennen. Die verfügbaren Werte für das Verhältnis bw/DFI für Wildtiere reichen für Vögel von 1,1 bis 9 und für Säugetiere von 3,9 bis 10 (EC 2012). Der niedrigste berechnete $NOEC_{wildlife}$ wird dann durch einen reduzierten Sicherheitsfaktor AF_{oral} (s. Tabelle 2) dividiert. Der Sicherheitsfaktor soll u. a. artspezifische Empfindlichkeiten berücksichtigen.

Tabelle 2

Sicherheitsfaktor AF_{oral} für Berechnung einer $QS_{biota,secpois}$ bei der verfeinerten Methode

TOX_{oral}	Duration of test	AF_{oral}
$NOEC_{oral, birds}$	Chronic	10
$NOEC_{oral, mammals}$	28days ^a	100
	90days	30
	Chronic	10

2.3 EQS Biota für „Fischereiprodukte“ zum Schutz der menschlichen Gesundheit

EQS Biota können auf der Übernahme von bestehenden Grenzwerten, z. B. in Richtlinien des Rates oder auf Ableitung eines $QS_{biota, hh, food}$ ($\mu g \cdot kg^{-1}$) Frischgewicht, basieren. Wenn kein Grenzwert vorliegt, wird der $QS_{biota, hh, food}$ aus einer tolerierbaren Schwellendosis „TL - threshold level ($\mu g \cdot kg^{-1} \cdot bw \cdot d^{-1}$)“ berechnet. Der TL kann beispielweise auf einem ADI (Acceptable Daily Intake) oder TDI (Tolerable Daily Intake) der WHO basieren oder aus einer $NOAEL_{oral}$ dividiert durch einen Sicherheitsfaktor (assessment factor, AF) ermittelt werden. Die Berechnung des $QS_{biota, hh, food}$ berücksichtigt folgende Annahmen: Aufnahme über Fischkonsum $\leq 10\%$ des TL, Körpergewicht Mensch (70 kg) und Konsum von Fisch- und Fischereiprodukten ($0.115 \text{ kg} \cdot d^{-1}$).

$$QS_{biota, hh, food} = \frac{0.1 \cdot TL \cdot 70}{0.115}$$

$QS_{biota, hh, food}$ = Risiko des Menschen durch den Verzehr von Fischprodukten

Die Annahme, dass die Schwellendosis nur zu 10 % über Fischereiprodukte ausgeschöpft werden soll, und die Annahmen zum Verzehr von Fischereiprodukten von 115 g pro Tag, führen zu konservativen Qualitätsstandards, die ein hohes Sicherheitsniveau für alle Verbrauchergruppen bieten.

2.4 Berechnung der korrespondierenden Wasserkonzentration

Um die QS für Biota mit den QS zum Schutz der AQL vergleichen zu können oder ggf. auch in der Wasserphase überwachen zu können, ist eine Übertragung auf die Wasserphase notwendig.

$$QS_{\text{freshwater}} = QS_{\text{biota, hh}} / (BCF \times BMF)$$

$$QS_{\text{saltwater}} = QS_{\text{biota, hh}} / (BCF \times BMF1 \times BMF2)$$

Wenn keine Werte für den BMF1 und BMF2 vorliegen, ist ein Vorgabewert von 5 anzuwenden. Die Übertragung auf einen QS_{biota} für die Wasserphase ist dann allerdings nur eine konservative Abschätzung.

3 Vorliegende Umweltqualitätsnormen für Biota

Tabelle 3

Zusammenstellung der Umweltqualitätsnormen für Biota

Stoff / Stoffgruppe	UQN-Biota [µg/kg FG]	
	Human health	secondary poisoning
OGewV und RiLi 2008/105/EC		
Hexachlorbenzol	10	16,7
Hexachlorbutadien	12,2	55
Quecksilber	500	20
Vorschlag Tochterrichtlinie Prioritäre Stoffe COM (2011) 876		
Dicofol	134	33
Σ Dioxine/Furane/dl-PCB	0,008 TEQ	0,0012 TEQ
Fluoranthen	30	11522
Heptachlor und -epoxid	0,0067	33
Hexabromcyclododecan	6100	167
PFOS	33	9,1
PBDE	0,0085	44
Σ BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154		
PAK	2 (Fisch)	Keine Daten verfügbar
Σ B(a)P, B(b)F, B(k)F, Ind(1,2,3-cd)P	10 (Muscheln)	

In der Richtlinie 2008/105/EG wurden bereits Biota-UQN für die drei Stoffe Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien und Quecksilber festgelegt. Für acht weitere Stoffe wurden Normen für Biota im Entwurf der Tochterrichtlinie Prioritäre Stoffe vorgeschlagen, die auf der Basis der Schutzgüter menschliche Gesundheit oder Wildtier „secondary poisoning“ abgeleitet

wurden (s. Tabelle 3). In der Regel liegen die QS für beide Schutzgüter etwa in der gleichen Größenordnung. Die Unterschiede sind vor allem im methodischen Vorgehen bei der Ableitung begründet (toxikologische Endpunkte, Sicherheitsfaktoren, Fischverzehr). So wird zum Beispiel die kanzerogene Wirkung von Stoffen für das Schutzgut Wildtier nicht berücksichtigt. Hierdurch sind die Unterschiede zwischen den QS für die beiden Schutzgüter sehr groß.

Am Beispiel von PFOS ist in Tabelle 4 dargestellt, auf welcher Grundlage der QS für Biota abgeleitet wurde, und in Tabelle 5 sind die spezifischen QS für alle zu betrachtenden Schutzgüter aufgelistet. Hierbei zeigt sich, dass der Fischkonsum bei PFOS das empfindlichste Schutzgut darstellt.

Tabelle 4

Ableitung der Biota-QS für PFOS (EU 2011)

QS _{biota, sp}	Relevante Studie	Assessment Factor	vorläufiger QS _{biota, sp} [µg·kg ⁻¹ _{biota ww}]	Quelle
Wildtier (secondary poisoning)	Makaken, Körpergewicht NOAEL 0.15mg/kg CF (bw/DFI) 20 NOEC 3mg/kg food	90	33	SEACAT et al. (2002)
QS _{biota, hh}	Relevante Studie	Assessment Factor und TL	vorläufiger QS _{biota, hh} [µg·kg ⁻¹ _{biota ww}]	Quelle
Human health	Makaken, Hormonspiegel, NOAEL 0.03 mg.kg ⁻¹ _{bw.d⁻¹}	200 TDI 150 ng.kg ⁻¹ _{bw.d⁻¹} EFSA (2008)	9.1	SEACAT et al. (2002) EFSA (2008)

Tabelle 5

Schutzgutspezifische Qualitätsstandards für PFOS (EU 2011)

Protection objective	Unit	Value
Pelagic community (freshwater)	[µg l ⁻¹]	AA-QS 0.23
Pelagic community (marine waters)	[µg l ⁻¹]	AA-QS 0.023
Benthic community (freshwater)	[µg kg ⁻¹ _{dw}]	-
	[µg l ⁻¹]	-
Benthic community (marine)	[µg kg ⁻¹ _{dw}]	-
	[µg l ⁻¹]	-
Predators (secondary poisoning)	[µg kg ⁻¹ _{biota ww}]	33
	[µg l ⁻¹]	0.002 (freshwaters) 0.00047 (marine waters)
Human health via consumption of fish-ery products	[µg kg ⁻¹ _{biota ww}]	9.1
	[µg l ⁻¹]	0.00065 (freshwaters) 0.00013 (marine waters)
Human health via consumption of water	[µg l ⁻¹]	0.52

4 Konzepte zur Überwachung der Umweltqualitätsnormen für Biota

Die Richtlinie 2008/105/EG macht keine spezifischen Angaben, wie die Biota-UQN im Einzelfall zu überwachen sind. Der LAWA-AO²-Expertenkreis hat daher eine Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von UQN erarbeitet, die von der LAWA beschlossen und zur Anwendung empfohlen wird (LAWA 2012). Beispielhaft sind die für ein Monitoring empfohlenen Fischarten in Süßwasser in Tabelle 6 gelistet. Grundlagen für die Konzeption waren das TG EQS (EC 2011), der CIS-Leitfaden zum Monitoring von Sediment und Biota (EC 2010), die Erfahrungen mit Biomonitoring in einzelnen Bundesländern sowie die Arbeiten der Umweltprobenbank des Bundes.

Tabelle 6

Ranking-Liste von Fischarten für Binnen- und Übergangsgewässer für ein Biota-Monitoring (LAWA 2012)

Ranking-Nr.	Fischart	Empfohlene praktikable Größen und vermutliche Altersklasse
Fließgewässer		
1	Döbel	23 - 30 cm (3 - 4 Jahre)
2	Brassen	20 - 27 cm (3 - 4 Jahre)
3	Flussbarsch	15 - 20 cm (3 - 4 Jahre)
4	Rotauge	15 - 20 cm (3 - 5 Jahre)
5	Bachforelle*	22 - 29 cm (3 - 4 Jahre)
6	Aal	40 - 50 cm (etwa 8 Süßwasserjahre sowie mindestens 2 Larvaljahre im Salzwasser)
Übergangsgewässer		
1	Stint (Wanderform)	15 - 18 cm (3 - 4 Jahre)
2	Hering	22 - 25 cm (3 - 4 Jahre)
3	Flunder	25 - 27 cm (3 - 4 Jahre)
Stehende Gewässer		
1	Flussbarsch	15 - 20 cm (3 - 4 Jahre)
2	Brassen	20 - 27 cm (3 - 4 Jahre)
3	Rotauge	15 - 20 cm (3 - 5 Jahre)
4	Hecht	40 - 50 cm (3 - 4 Jahre)
5	„Kleinmaränen“	18 - 20 cm (3 - 4 Jahre)
6	„Großmaränen“	28 - 35 cm (3 - 4 Jahre)
7	Seesaibling	20 - 29 cm (3 - 4 Jahre)

* in den von Salmoniden dominierten Fließgewässerregionen

5 Ergebnisse der Umweltprobenbank

Die Umweltprobenbank des Bundes (UPB) sammelt regelmäßig Brassen von insgesamt 16 Probenahmeflächen der Flüsse Rhein, Saar, Donau, Elbe und den Elbe-Nebenflüssen Saale und Mulde. Als Referenzstandort (weitgehend unbelastet durch industrielle und kommunale Einträge) wurde der Belauer See ausgewählt. Die Probenahme von jeweils 20 Brassen der Zielaltersklasse 8 bis 12 Jahre erfolgt im Spätsommer nach Beendigung der Laichperiode.

² LAWA-AO = Ständiger Ausschuss Oberirdische Gewässer und Küstengewässer (AO) der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)

Die Fische werden vor Ort biometrisch (Länge, Gewicht etc.) charakterisiert und seziert. Die Muskulaturen und Lebern eines Standortes werden jeweils zu Poolproben vereinigt und tiefkalt vermahlen. Das Homogenat wird zu Teilproben von ca. 10 g Frischgewicht portioniert und über flüssig-Stickstoff eingelagert. Desweiteren beprobt und archiviert die UPB im limnischen Bereich auch Dreikantmuscheln und Schwebstoff. Vor der Einlagerung wird das Probenmaterial auf ein festgelegtes Spektrum an Elementen, Chlorkohlenwasserstoffen (CKW) und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) analysiert.

Auf Anforderung von Politik oder Wissenschaft werden archivierte Proben im sogenannten retrospektiven Monitoring genutzt – zur rückblickenden Feststellung von Konzentrationsniveaus und -trends relevanter Schadstoffe.

Insgesamt liegen in der UPB Daten zu 10 der 11 (festgelegten und vorgeschlagenen) Biota-Umweltqualitätsnormen vor – nur Dicofof wurde in UPB-Proben bisher nicht analysiert. Anhand der in Brassenmuskulaturen und Dreikantmuscheln über den Zeitraum 1995 bis 2011 nachgewiesenen Konzentrationen wurde die Relevanz der Biota-UQN für Oberflächengewässer eingeschätzt (Tabelle 7).

Tabelle 7

Einschätzung der Relevanz von Biota-UQN anhand von Ergebnissen der UPB

Stoff /Stoffgruppe	UQN-Biota [µg/kg FG]	Relevanz anhand von UPB-Daten
verbindlich		
Hexachlorbenzol	10	hoch – 60% Überschreitung
Hexachlorbutadien	55	keine – 0% Überschreitung
Quecksilber	20	sehr hoch – 100% Überschreitung
vorgeschlagen		
Dicofof	33	nicht gemessen
Σ Dioxine/Furane/dl-PCB	0,008 TEQ	hoch – 52% Überschreitung
Fluoranthen	30	niedrig – 9% Überschreitung
Heptachlor und -epoxid	0,0067	BG >> UQN
Hexabromcyclododecan	167	keine – 0% Überschreitung
PFOS	9,1	sehr hoch – 94% Überschreitung
PBDE Σ BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154	0,0085	sehr hoch – 100% Überschreitung
PAK Σ B(a)P, B(b)F, B(k)F, Ind(1,2,3-cd)P	10 (Muscheln)	hoch – 47% Überschreitung

Für Hexachlorbutadien und Hexabromcyclododecan lagen alle gemessenen Konzentrationen in Brassenmuskulaturen deutlich unterhalb der jeweiligen Biota-UQN; für Heptachlor und dessen Abbauprodukt Heptachlorepoxyd liegt die Bestimmungsgrenze des analytischen Verfahrens mindestens um einen Faktor 15 oberhalb der UQN, so dass keine Einschätzung der Relevanz möglich ist.

Die Relevanz von Hexachlorbenzol und ΣDioxine/Furane/dl-PCB wird als hoch eingestuft, da 60 bzw. 50 % der untersuchten Brassenmuskulaturproben Konzentrationen oberhalb der Biota-UQN aufwiesen. Im Falle von Hexachlorbenzol nehmen die Konzentrationen im Untersuchungszeitraum an nahezu allen UPB-Standorten signifikant ab.

Die höchste Relevanz ergab sich bei Quecksilber, Perfluoroktansulfonat (PFOS) und den polybromierten Diphenylethern (PDBE), da für diese Stoffe/Stoffgruppen in allen oder nahezu allen Fischproben Konzentrationen oberhalb der Biota-UQN gemessen wurden. Allerdings gibt es Unterschiede hinsichtlich der Wahrscheinlichkeiten die Normen mittel- oder langfristig einzuhalten. Hinsichtlich PFOS ist es sehr wahrscheinlich, dass die Qualitätsstandards in absehbarer Zeit erreicht werden, da seit dem Jahr 2008 an nahezu allen UPB-Standorten eine signifikante Abnahme der Gehalte in Brassenmuskulatur beobachtet wird und zahlreiche aktuelle Veröffentlichungen die Wirksamkeit der Beschränkungs- und Verbotsmaßnahmen von PFOS bestätigen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die UPB kann die in der WRRL geforderten „statistisch robusten“ Daten zur Überprüfung der Prioritären Stoffe nicht liefern. Allerdings ermöglicht das standardisierte Monitoring wertvolle Aussagen zum Langzeittrend und zum Verhalten insbesondere der „neuen“ Stoffe im bundesweiten Überblick.

Das Monitoring von Biota sollte an das relevante Schutzgut der Biota-Qualitätsnorm angepasst sein. Für die Trendermittlung könnten auch Schwebstoff/Sediment- und ggf. Passivsammler genutzt werden. Es bedarf der regelmäßigen Prüfung, ob Biota-UQN für weitere Stoffe erforderlich sind – insbesondere wenn persistente, bioakkumulierende und toxische (PBT) Stoffe in die Gewässer eingetragen werden. Die WRRL sieht in Art. 16 (4) vor, dass die Liste der prioritären Stoffe alle vier Jahre zu überprüfen ist.

Literatur

EC (2011): TECHNICAL GUIDANCE FOR DERIVING ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARDS. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27, Technical Report - 2011 - 055. <https://circabc.europa.eu/sd/d/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

EC (2012): Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. COM(2011) 876 final http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pdf/com_2011_876.pdf (letzter Zugriff 23.05.2013).

EC (2010): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) Guidance Document No. 25 on Chemical Monitoring of Sediment and Biota under the Water Framework Directive“. <https://circabc.europa.eu/sd/d/7f47ccd9-ce47-4f4a-b4f0-cc61db518b1c/Guidance%20No%2025%20-%20Chemical%20Monitoring%20of%20Sediment%20and%20Biota.pdf> (letzter Zugriff 23.05.2013).

- EU (2008): RICHTLINIE 2008/105/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpollitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG, Amtsblatt der Europäischen Union, L 348, 84-97
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:DE:PDF>
(letzter Zugriff 23.05.2013).
- EU (2011): PFOS EQS dossier. Priority substances, Communication & Information Resource Centre Administrator (CIRCA), Brussels, 19. 1. 2011,
<https://circabc.europa.eu/sd/d/027ff47c-038b-4929-a84c-da3359acecee/PFOS%20EQS%20dossier%202011.pdf> (letzter Zugriff 23.05.2013).
- Lepper, P. (2005): Manual on the Methodological Framework to Derive Environmental Quality Standards for Priority Substances in accordance with Article 16 of the Water Framework Directive (2000/60/EC), <https://circabc.europa.eu/sd/d/62ffe555-2e87-44ff-8e82-83cb73219c0f/EQS%20Manual%20-%20Methodology%20-%202014%2010%2005.pdf>
(letzter Zugriff 23.05.2013).
- LAWA (2012): LAWA-AO Rahmenkonzeption Monitoring, Teil B Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen Arbeitspapier IV.3 „Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen gemäß RL 2008/105/EG“, Stand: März.2012. http://www.saarland.de/dokumente/thema_wasser/RAKONIV.3.pdf
(letzter Zugriff 23.05.2013).
- SCHER - Scientific Committee on Health and Environmental Risks (2010): Opinion on the Chemicals and the Water Framework Directive: Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards.
http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_127.pdf
(letzter Zugriff 23.05.2013).
- Umweltbundesamt (1993): Warnsignale aus dem Wattenmeer. Berlin

Kontakt:

Dieter Schudoma

Umweltbundesamt

FG IV 2.4 Wassergefährdende Stoffe -

Ökotoxikologielabor

Schichauweg 58

12307 Berlin

Tel.: 030/ 8903 4225

Fax: 030/ 8903 4233

E-Mail: dieter.schudoma@uba.de

1981-1985

FH Giessen-Friedberg

Dipl.-Ing. Umwelt- und Hygienetechnik (FH)

1989-1994

TU Berlin

Dipl.-Ing. Technischer Umweltschutz (TU)

seit 1986

Technischer Angestellter des Umweltbundesamtes

Bioakkumulation in der Stoffbewertung

Caren Rauert

1 Einleitung

Der Fachbereich Chemikaliensicherheit des Umweltbundesamtes befasst sich mit dem Schutz von Umwelt und Gesundheit durch die Untersuchung und Bewertung umweltbelastender Stoffe und Zubereitungen. Bestehen Risiken für die Umwelt, erarbeiten wir Maßnahmen zur Minderung der Risiken bis hin zum Verbot von Herstellung oder Anwendung.

Den gesetzlichen Rahmen bildet eine Reihe stoffbezogener Gesetze und ihrer untergesetzlichen Regelwerke, die wir umsetzen und weiterentwickeln.

Die Aufgaben des Fachbereichs sind insbesondere die Bewertung des Umweltrisikos, das von Industriechemikalien, Pflanzenschutzmitteln, Bioziden oder Arzneimitteln ausgehen kann und, falls erforderlich, die Formulierung der Maßnahmen, die das Risiko ausreichend minimieren. Dies können z. B. Auflagen zur Anwendung von Pflanzenschutzmitteln oder Bioziden im Rahmen der Zulassung sein oder Verwendungsverbote einzelner Chemikalien und Produkte. Geeignete, realitätsnahe Bewertungskonzepte sowie praxistaugliche Instrumente zur effektiven Risikominderung weiterzuentwickeln und auszugestalten, ist eine der Kernaufgaben.

2 Stoffbewertung

Bewertet werden Abbaubarkeit und Exposition, das Bioakkumulationspotenzial sowie ökotoxikologische Effekte. Die Stoffe werden nach den Vorgaben der jeweiligen Stoffgruppe bewertet. Das Ergebnis dieser Stoffbewertung kann je nach rechtlichem Zusammenhang über die Zulassung eines Stoffes entscheiden oder Risikominderungsmaßnahmen nach sich ziehen und bildet u. a. die Grundlage für die Entscheidung zur Einstufung und Kennzeichnung der Stoffe nach CLP¹-Verordnung (EG 1272/2008), von der nur Arzneimittel ausgenommen sind, sowie für die Identifikation eines Stoffes als PBT²- oder vPvB³-Stoff oder als POP⁴.

¹ CLP: Regulation on Classification, Labelling and Packaging of substances

² PBT: persistent, bioakkumulierend und toxisch

³ vPvB: sehr (very) persistent und sehr (very) bioakkumulierend

⁴ POP: persistent organic pollutant

2.1 Bioakkumulation

Bei unpolaren organischen Stoffen korreliert das Bioakkumulationspotenzial für aquatische Organismen in der Regel gut mit dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}). Deshalb muss für die Registrierung oder Zulassung von Stoffen in der Regel erst bei Überschreitung eines festgelegten K_{OW} die Bioakkumulation in Wasserlebewesen, vorzugsweise in Fischen, ermittelt werden. Dies bedeutet, dass für Stoffe mit einem $\log K_{OW}$ -Wert unterhalb dieses Schwellenwertes das Bioakkumulationspotenzial als gering angesehen wird, ohne dass dies experimentell nachgewiesen werden muss. Dieser K_{OW} -Wert unterscheidet sich zwischen den Stoffgruppen, so liegt er für Pflanzenschutzmittel bei $\log K_{OW} > 3$, bei Tierarzneimitteln bei > 4 , für REACH-Chemikalien bei > 3 und ist hier mit der Überschreitung von 100 t/a Produktion oder Vermarktung des Stoffes in der EU gekoppelt.

Für die Ermittlung der Bioakkumulation in Fischen wird in der Regel ein Test nach der Testrichtlinie OECD 305 I (Bioakkumulation im Fisch, Exposition über das Wasser, OECD 2012) durchgeführt, sofern dies technisch machbar ist, das heißt z. B., dass der Stoff ausreichend wasserlöslich ist, um die Herstellung einer stabilen Konzentration im Wasser zu erlauben, die im Bereich der analytischen Nachweisbarkeit liegt. Als Endpunkt wird ein Biokonzentrationsfaktor (BCF) ermittelt.

Ist dies nicht möglich, kann z. B. ein Test nach der Richtlinie OECD 305 III (Bioakkumulation im Fisch, Exposition über das Futter, OECD 2012) durchgeführt werden, der als Endpunkt einen Biomagnifikationsfaktor (BMF) hat. Obwohl in der Literatur verschiedene Möglichkeiten der Berechnung eines BCF aus den Daten einer Fischfütterungsstudie zu finden sind, ist dies nicht zu empfehlen (BROOKES & CROOKE 2011). Weitere mögliche Studien sind der Test nach OECD 315 zur Bioakkumulation benthischer Organismen (OECD 2008) oder nach OECD 317 (OECD 2010) zur Bioakkumulation terrestrischer Oligochaeten, aus denen ein Bioakkumulationsfaktor (BAF) oder ein „Biota-to-soil/sediment accumulation factor“ (BSAF) ermittelt wird.

2.2 Pflanzenschutzmittel

Beispielhaft für die Bewertung des Bioakkumulationspotenzials in den verschiedenen Stoffgruppen wird hier das Vorgehen bei der Bewertung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen vorgestellt, auf die Unterschiede zwischen den Stoffgruppen wird hier nicht eingegangen. Bei einem $\log K_{OW} > 3$ oder auch bei anderen Hinweisen auf ein erhöhtes Biokonzentrationspotenzial (aus Monitoringdaten oder chemischer Struktur der Substanz, z. B. funktionellen Gruppen, die bei umweltrelevanten pH-Werten ionisieren) und wenn die Substanz als stabil eingestuft wird (< 90 % Stoffverlust durch Hydrolyse in 24 h) wird eine Biokonzentrationsstudie nach der OECD-Testrichtlinie 305 I verlangt (Bioakkumulation im Fisch, Exposition über das Wasser, OECD 2012).

Zusätzlich wird die mögliche Anreicherung des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs über die Nahrungskette in die Risikobewertung einbezogen, indem bei einem $\log K_{OW} \geq 3$ die sekundäre Vergiftung („secondary poisoning“) von Vögeln und Säugern durch numerische Berechnung gemäß EFSA/2009/1438 betrachtet wird. Hierbei wird in zwei Szenarien das Risiko einer sekundären Vergiftung von Fisch fressenden Vögeln und Säugern sowie Regenwurm fressenden Vögeln mit Hilfe des $\log K_{OW}$ rechnerisch beurteilt.

Für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe sind in der Risikobewertung bei einem experimentell ermittelten BCF > 1000 und einer Elimination nach 14 Tagen Ausscheidungsphase < 95 % und einer Substanzstabilität in Wasser oder Sediment (DT_{90} ⁵ > 100 Tage) zusätzlich zu betrachten:

- > Direkte chronische Effekte in Fischen aufgrund von Biokonzentration; (wenn zusätzlich eine hohe akute Fischtoxizität von $LC_{50} < 0,1$ mg/L gegeben ist, wird ein FLC Test⁶ an Fischen mit der Substanz erforderlich, ein ELS Test⁷ bereits bei BCF > 100)
- > Biomagnifikation in aquatischen Nahrungsketten

2.3 Der log K_{OW} als Screening-Kriterium

Für aquatische Organismen ist der log K_{OW} ein durchaus brauchbares Instrument, um potenziell bioakkumulierende Stoffe zu identifizieren. Stoffe mit einem log K_{OW} > 3 haben häufig ein erhebliches Akkumulationspotenzial für aquatische Organismen, das in einem hohen BCF resultiert. Für luftatmende Tiere ist er allerdings nicht ausreichend: Bereits moderat hydrophobe Stoffe mit einem log K_{OW} von 2-5, die gleichzeitig einen hohen Verteilungskoeffizienten zwischen Oktanol und Luft haben (log K_{OW} > 6) und schlecht metabolisierbar sind, können sich in terrestrischen Organismen anreichern, akkumulieren häufig aber nicht in aquatischen (KELLY et al. 2007).

Das etablierte Bewertungsschema passt also nicht auf alle Stoffe, für eine adäquate Bewertung muss auch anderen Hinweisen auf ein erhöhtes Bioakkumulationspotenzial nachgegangen werden. Dies wären z. B. auch funktionelle Gruppen, die bei umweltrelevanten pH-Werten ionisieren.

2.4 Der BCF

In der Bewertung der Bioakkumulation spielt der Biokonzentrationsfaktor BCF eine überragende Rolle, allerdings vor allem weil hierzu die meisten Daten vorliegen. Der BCF ist ein Maß für die Aufnahme eines Stoffes in einen aquatischen Organismus über das Wasser, während Bioakkumulation alle Aufnahmepfade berücksichtigt: Aufnahme über die Luft, das Wasser, den Boden oder die Nahrung.

Gemessen wird der BCF in Labortests, z. B. der OECD Testrichtlinie 305 I (Bioakkumulation im Fisch, Exposition über das Wasser, OECD 2012), die am häufigsten für die Stoffbewertung verwendet wird. Entwickelt wurde sie ursprünglich für unpolare organische Stoffe, die über Haut und Kiemen aufgenommen werden und sich passiv anreichern, größtenteils im Fettgewebe. Deshalb wird der BCF zur Verbesserung der Vergleichbarkeit von Studien mit verschiedenen Fischen auf einen Fettgehalt von 5 % normiert.

Eine weitere Voraussetzung ist, dass der zu untersuchende Stoff ausreichend wasserlöslich ist. „Ausreichend“ bedeutet hier, dass eine stabile Konzentration im Wasser hergestellt werden kann, die analytisch in Wasser und Biota bestimmbar ist und auch die Ermittlung einer Ausscheidungsrate zulässt.

Der BCF ermöglicht nur eine eingeschränkte Aussage zur Bioakkumulation und gibt keine Hinweise auf eine Biomagnifikation (Anreicherung über die Nahrungskette) und zur Bioakkumulation in luftatmenden Organismen.

⁵ DT = disappearance time; DT_{90} = Zeitraum, bei der 90 % der applizierten Menge verschwunden sind

⁶ FLC Test: Full Life Cycle Test

⁷ ELS Test: Early Life Stage Test

2.5 Einstufung und Kennzeichnung

Für die Einstufung und Kennzeichnung nach CLP-Verordnung (EG 1272/2008) ist der BCF ausschlaggebend: Wenn der Stoff akut toxisch für Fische, Daphnien und/oder Algen oder andere Wasserpflanzen ist, nicht schnell abbaubar und/oder einen BCF über 500 hat, wird der Stoff als chronisch 1-3 (giftig/sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung) eingestuft (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Kategorien für die Einstufung als gewässergefährdend
(aus EG 1272/2008, Anhang 1 Vorschriften für die Einstufung und Kennzeichnung von-gefährlichen Stoffen und Gemischen)

gewässergefährdend, akute (kurzfristige) Wirkung gewässergefährdend, akute Wirkung der Kategorie 1 96 hr LC ₅₀ (für Fische) 48 hr EC ₅₀ (für Krebstiere) 72 oder 96 hr ErC ₅₀ (für Algen oder andere Wasserpflanzen)	(Hinweis 1) ≤ 1 mg/l und/oder ≤ 1 mg/l und/oder ≤ 1 mg/l	(Hinweis 2)
gewässergefährdend, chronische (langfristige) Wirkung gewässergefährdend, chronische Wirkung der Kategorie 1 96 hr LC ₅₀ (für Fische) 48 hr EC ₅₀ (für Krebstiere) 72 oder 96 hr ErC ₅₀ (für Algen oder andere Wasserpflanzen) und der Stoff ist nicht schnell abbaubar und/oder der experimentell bestimmte BCF beträgt ≥ 500 (oder wenn nicht vorhanden log K _{ow} ≥ 4).	(Hinweis 1) ≤ 1 mg/l und/oder ≤ 1 mg/l und/oder ≤ 1 mg/l	(Hinweis 2)
gewässergefährdend, chronische Wirkung der Kategorie 2 96 hr LC ₅₀ (für Fische) 48 hr EC ₅₀ (für Krebstiere) 72 oder 96 hr ErC ₅₀ (für Algen oder andere Wasserpflanzen) und der Stoff ist nicht schnell abbaubar und/oder der experimentell bestimmte BCF beträgt ≥ 500 (oder wenn nicht vorhanden log K _{ow} ≥ 4), es sei denn, die NOEC-Werte für chronische Toxizität betragen > 1 mg/l.	> 1 bis ≤ 10 mg/l und/oder > 1 bis ≤ 10 mg/l und/oder > 1 bis ≤ 10 mg/l	(Hinweis 2)
gewässergefährdend, chronische Wirkung der Kategorie 3 96 hr LC ₅₀ (für Fische) 48 hr EC ₅₀ (für Krebstiere) 72 oder 96 hr ErC ₅₀ (für Algen oder andere Wasserpflanzen) und der Stoff ist nicht schnell abbaubar und/oder der experimentell bestimmte BCF beträgt ≥ 500 (oder wenn nicht vorhanden log K _{ow} ≥ 4), es sei denn, die NOEC-Werte für chronische Toxizität betragen > 1 mg/l.	>10 bis ≤ 100 mg/l und/oder >10 bis ≤ 100 mg/l und/oder >10 bis ≤ 100 mg/l	(Hinweis 2)
Einstufung wegen wahrscheinlicher Gefahr („Sicherheitsnetz“) gewässergefährdend, chronische Wirkung der Kategorie 4 Fälle, in denen die verfügbaren Daten eine Einstufung nach den vorgenannten Kriterien nicht erlauben, aber trotzdem Anlass zu Besorgnis besteht. Dazu gehören beispielsweise: Schwer lösliche Stoffe, die in Bereichen bis zur Wasserlöslichkeit keine akute Toxizität zeigen (Hinweis 3), die nicht schnell abbaubar sind und einen experimentell bestimmten BCF von ≥ 500 (oder wenn nicht vorhanden einen log K _{ow} von ≥ 4) aufweisen, was auf ein Bioakkumulationspotenzial hindeutet, werden in diese Kategorie eingestuft, sofern sonstige wissenschaftliche Erkenntnisse eine Einstufung nicht als unnötig belegen. Solche Erkenntnisse sind beispielsweise NOEC-Werte für chronische Toxizität > Wasserlöslichkeit oder > 1 mg/l oder ein Nachweis über einen schnellen Abbau in der Umwelt.		

Hinweis 1: Bei der Einstufung von Stoffen in die Kategorien akut 1 und/oder chronisch 1 muss ein entsprechender Multiplikationsfaktor angegeben werden (siehe Tabelle 4.1.3).

Hinweis 2: Die Einstufung erfolgt auf der Grundlage der ErC50 [= EC50 (Wachstumsrate)]. Ist die Grundlage der EC50 nicht angegeben oder wird keine ErC50 berichtet, hat die Einstufung auf dem niedrigsten verfügbaren EC50-Wert zu basieren.

Hinweis 3: „Keine akute Toxizität“ bedeutet, dass der/die L(E)C50-Wert(e) über der Wasserlöslichkeit liegt/-en. Auch für schwer lösliche Stoffe (Wasserlöslichkeit < 1 mg/L), bei denen belegt ist, dass die Prüfung auf akute Toxizität kein echtes Maß für die intrinsische Toxizität ergibt.

2.6 PBT-Identifikation von Stoffen

Für die Bewertung von Stoffen, die als persistente organische Schadstoffe (POPs) sowie als persistente, bioakkumulierende und toxische Stoffe (PBT-Stoffe) oder sehr persistente und stark bioakkumulierende Stoffe (vPvB-Stoffe) identifiziert werden, ist der BCF für die Bioakkumulationsbewertung der einzige Triggerwert:

- > Für POPs gilt (UNEP, 2009), dass Stoffe mit einem BCF über 5000 als stark bioakkumulierend zu bewerten sind, oder
 - wenn eine hohe Bioakkumulation in anderen Spezies, eine hohe Toxizität oder Ökotoxizität nachgewiesen wird,
 - es Hinweise aus Monitoringdaten in Biota gibt, die auf ein hohes Bioakkumulationspotenzial hinweisen.

- > In der PBT-Bewertung nach EU 253/2011 erfüllt ein Stoff
 - mit einem BCF > 2000 das Bioakkumulationskriterium (B), und
 - mit einem BCF > 5000 das vB-Kriterium (stark bioakkumulierend).

Allerdings gilt laut dem revidierten Annex XIII von REACH (EG 1907/2006) für die Bewertung der Bioakkumulation im Rahmen der PBT-Bewertung, dass folgende Daten zur Bewertung herangezogen werden können:

- a) Ergebnisse einer Biokonzentrations- oder Bioakkumulationsstudie in aquatischen Organismen;
- b) andere Informationen zum Bioakkumulationspotenzial, sofern die Eignung und Zuverlässigkeit der Daten nachgewiesen werden kann, wie z. B.:
 - Ergebnisse einer Bioakkumulationsstudie in terrestrischen Organismen
 - Ergebnisse aus wissenschaftlichen Analysen menschlicher Körperflüssigkeiten oder Gewebe, wie Blut, Milch oder Fett
 - Nachweis erhöhter Werte in Biota, insbesondere in gefährdeten Arten oder empfindlichen Populationen, im Vergleich zu den Gehalten in der umgebenden Umwelt
 - Ergebnisse einer chronischen Toxizitätsstudie
 - Bewertung des toxikokinetischen Verhaltens des Stoffes
- c) Information über die Fähigkeit des Stoffes, sich in der Nahrungskette anzureichern, nach Möglichkeit ausgedrückt als Biomagnifikationsfaktor oder trophischer Magnifikationsfaktor

Es geht hier also darum, einen umfassenden Eindruck von dem Bioakkumulationsverhalten eines Stoffes zu gewinnen, auch wenn feste Triggerwerte fehlen, eine Beschränkung auf den BCF wird als nicht ausreichend angesehen. Allerdings fehlt dieser Zusatz in der neuen Pflanzenschutzmittelverordnung (EG 1107/2009) für PBT-Stoffe, während für die Identifikation von POP-Stoffen die zusätzlichen Kriterien aus der POP-Verordnung (UNEP 2009) übernommen wurden.

Alle vorhandenen Informationen, also die häufig vorliegenden Ergebnisse einer Bioakkumulationsstudie am Fisch nach OECD 305, sowie z. B. die Ergebnisse anderer Laborstudien, aus dem Monitoring oder von Feld-Magnifikationsstudien sollen in einem weight-of-evidence

Verfahren in die Bewertung mit einbezogen werden. Für die Stoffbewertung im Rahmen der Zulassung oder Registrierung von Chemikalien sind Monitoringergebnisse allerdings häufig wenig hilfreich, da sie nur retrospektiv erhoben werden können und zudem nicht alle in Umlauf gelangenden Stoffe in Monitoringprogrammen untersucht werden können.

Für eine prospektive Beurteilung des Biomagnifikationspotenzials von Stoffen müssten die entsprechenden QSAR-Modelle⁸ verbessert werden. Hier könnten Feldstudien und Monitoringergebnisse einen wertvollen Beitrag leisten.

3 Schlussfolgerungen

Für die Bewertung des Bioakkumulationspotenzials von Chemikalien ist der BCF der wichtigste Endpunkt, als alleinige Bewertungsgrundlage ist er allerdings nicht ausreichend. Berücksichtigt werden müssen auch Informationen zur Biomagnifikation und zur terrestrischen Bioakkumulation, sofern vorhanden. Hier wurden zwar noch keine rechtsverbindlichen Triggerwerte vereinbart, aber diese Aspekte müssen berücksichtigt und weiter entwickelt werden. Ebenso sollten aussagekräftige Daten aus Monitoring-Programmen oder Feld-Biomagnifikationsstudien in die Bewertung mit einbezogen werden. Allerdings fehlt hier ein durchdachter, für die verschiedenen Stoffgruppen harmonisierter Leitfaden, der eine angemessene Gewichtung der verschiedenen Aspekte der Bioakkumulation aufzeigt.

Literatur

- BROOKES, M.; D. CROOKE (2011): Estimation of fish bioconcentration factor (BCF) from depuration data, Environment Agency, Horizon House, Deanery Road, Bristol, BS1 5AH, <https://publications.environment-agency.gov.uk/ms/EY2LiN> (letzter Zugriff 20.06.2013)
- EFSA/2009/1438: GUIDANCE OF EFSA, Risk Assessment for Birds and Mammals, On request from EFSA, Question No EFSA-Q-2009-00223 First published on 17 December 2009. EFSA Journal (2009) 7(12), 1438
<http://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/pub/1438.htm> (letzter Zugriff 20.06.2013)
- KELLY, B. C.; M. G. IKONOMOU, J. D. BLAIR, A. E. MORIN, F. A. P. C. GOBAS (2007): Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. Science 2007, 317, 236-239
- OECD (2008): OECD Guidelines for testing of Chemicals, Bioaccumulation in Sediment-dwelling Benthic Oligochaetes. http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-315-bioaccumulation-in-sediment-dwelling-benthic-oligochaetes_9789264067516-en (letzter Zugriff 20.06.2013)
- OECD (2010): OECD Guidelines for testing of Chemicals, Bioaccumulation in terrestrial oligochaetes. http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-317-bioaccumulation-in-terrestrial-oligochaetes_9789264090934-en (letzter Zugriff 20.06.2013)

⁸ QSAR = Modelle zur quantitativen Struktur-Wirkungs-Beziehung

OECD (2012): OECD Guidelines for testing of Chemicals, Bioaccumulation in Fish: Aqueous and Dietary Exposure. http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-305-bioaccumulation-in-fish-aqueous-and-dietary-exposure_9789264185296-en (letzter Zugriff 20.06.2013)

UNEP (2009): STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS Text and Annexes as amended in 2009, <http://chm.pops.int/Convention/ConventionText/tabid/2232/Default.aspx> (letzter Zugriff 20.06.2013)

VERORDNUNG (EG) Nr. 1272/2008 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

VERORDNUNG (EG) Nr. 1907/2006 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission

VERORDNUNG (EG) Nr. 1107/2009 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 21. Oktober 2009 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln und zur Aufhebung der Richtlinien 79/117/EWG und 91/414/EWG des Rates

VERORDNUNG (EU) Nr. 253/2011 DER KOMMISSION vom 15. März 2011 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich Anhang XIII



Kontakt:

Caren Rauert

Umweltbundesamt

Fachgebiet IV 1.1

Wörlitzer Platz 1

06844 Dessau

Tel.: 0340/ 2103 2950

Fax: 0340/ 2104 2950

E-Mail: caren.rauert@uba.de

Jahrgang: 1966

1989-1995

Studium Technischer Umweltschutz an der Universität-Gesamthochschule Paderborn Abteilung Höxter

1995-1996

im Umweltamt der Stadt Düsseldorf, Bereich Ordnungsbehördliche Altlastenbearbeitung

seit 1998

im Umweltbundesamt, zunächst im Fachgebiet „Umweltbeobachtung“, seit 2000 im Fachgebiet „Biologische Abbaubarkeit, Bioakkumulation“, seit 2008 im Fachgebiet „Internationales Chemikalienmanagement“

Dioxinbelastung von Futtermitteln und Rindern bei Nutzung von Grünland im Elbe-Überschwemmungsgebiet

Linda Ungemach, Elke Bruns-Weller, Annette Knoll,
Helmut Appuhn, Karl Severin, Corinna Vossler,
Katrin Sassen und Josef Kamphues

1 Einleitung

Der Ausdruck „Dioxine“ bezeichnet eine Stoffgruppe aus 210 Substanzen, zu der die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) sowie die polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) gezählt werden; 17 davon werden als toxikologisch besonders relevant betrachtet (Anonym 2006). Dioxine persistieren in der Umwelt, akkumulieren in der Lebensmittelkette und sind ubiquitär in Proben aus der Umwelt, aber auch in Futter- und Lebensmitteln zu finden (BRUNS-WELLER et al. 2010; GUDE et al. 2008). Sie zeichnen sich durch eine hohe Lipophilie (fettliebend) aus, sind schwerflüchtig und neigen zur Adsorption an Oberflächen – so z. B. an Sedimente, Böden, Staubpartikel sowie Pflanzen – und sind unter Umweltbedingungen sehr stabil (KÖRNER 2006). Von der Gesamtexposition des Menschen entfallen etwa 90-96 % auf die Nahrungsaufnahme, wobei davon der Verzehr tierischer Produkte mit circa 87 % beteiligt ist (BMU 2013, UBA 2013). Sowohl für Futter- als auch Lebensmittel sind rechtlich entsprechende Höchstgehalte für Dioxine festgelegt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Dioxin-Höchstgehalte ausgewählter Futter- und Lebensmittel

Futtermittel	Höchstgehalte ¹⁾ ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg FM (bez. auf 88 % TS)
- Einzel-FM pflanzlichen Ursprungs	0,75
Lebensmittel	Höchstgehalte ²⁾ pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett
- Milch	2,50
- Rindfleisch	2,50
- Rinderleber	4,50

¹⁾ Verordnung (EU) Nr. 277/2012 der Kommission vom 28. März 2012 zur Änderung der Anhänge I und II der Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates hinsichtlich der Höchstgehalte und Aktionswerte für Dioxine und polychlorierte Biphenyle

²⁾ Verordnung (EU) Nr. 1259/2011 der Kommission vom 2. Dezember zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 hinsichtlich der Höchstgehalte für Dioxine, dioxinähnliche PCB und nicht dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln

2 Die Elbtalaue als Beispiel dioxinexponierter Grünlandflächen

Das Gebiet der Elbtalaue ist schon länger bekannt für eine höhere Dioxinbelastung. Bereits seit Anfang der 1990er-Jahre weiß man, dass hierfür sogenannte Altlasten aus dem Industriestandort Bitterfeld verantwortlich gemacht werden können (GUDE et al. 2008). Im Jahr 2006 kamen STACHEL et al. durch Untersuchungen zur Futtermittelkontamination zu dem Schluss, dass mehr als 40 % der Flächen im Überschwemmungsgebiet der Elbe (v. a. in Niedersachsen) nur noch eingeschränkt nutzbar sind. Dass nicht nur hier gewonnene Futtermittel eine Kontamination aufweisen können, sondern dass auch eine Beweidung solcher Elbe-Überschwemmungsgebiete zu einer deutlichen Dioxinbelastung der Weidetiere (Rinder, Schafe) führen kann – hier kam es nicht nur vereinzelt zu hohen Gehalten an PCDD und PCDF in Leber und Muskulatur der Tiere – wurde in vergangenen Arbeiten bereits gezeigt (SCHULZ 2005, GUDE 2008). Aufgrund der hohen Persistenz dieser Verbindungen wird man auch in den nächsten Jahrzehnten noch keine absolute Dioxinfreiheit in den Futtermitteln erwarten können (KAMPHUES & SCHULZ 2006). Folglich sollten Maßnahmen entwickelt werden, um trotz dieser Situation dennoch „sichere Lebensmittel“ zu produzieren.

2.1 Untersuchungen aus einem laufenden Projekt zur Nutzung dioxinbelasteter Flächen durch Fleischrinder

Als mögliches Konzept einer Nutzung dioxinbelasteter Flächen durch Rinder wird eine besondere Form der Färsenvornutzung und -mast betrachtet. Im Rahmen eines Versuchsvorhabens werden Tiere untersucht, die aufgrund des Betriebstandortes (Elbtalaue) einer erhöhten Dioxinbelastung über das Futter ausgesetzt sind. So nehmen diese Rinder während der Weidesaison auf Außen-/Vordeichflächen potenziell kontaminiertes Futter (Weideaufwuchs) und zum Teil auch kontaminierten Boden auf. Auch während der Stallhaltung kommen potenziell belastete Futtermittel zum Einsatz (Grassilagen von Vordeichflächen). Um die Dioxinlast der Tiere vor ihrer Schlachtung zu „reduzieren“, wird nach der ersten und einzigen Abkalbung (mit einer sich daran anschließenden mehrmonatigen Säugezeit) die Fütterung umgestellt. Die jungen Mutterkühe werden also über mehrere Monate vor der Schlachtung unter dem Einsatz gesichert Dioxin-unbelasteter Futtermittel (von unbelasteten Standorten) ausgemästet. Hierbei soll es zu einer Reduktion/„Verdünnung“ der Dioxinlast kommen: Eine erhebliche Menge dürfte via Biestmilch (d. h. erste Muttermilch) und in geringerem Ausmaß auch über die „reife Milch“ während der folgenden Säugezeit abgegeben werden. Die Hypothese ist, dass durch diese „Dioxinabgabe“ in Kombination mit der Ausmast, d. h. Körpermassenzunahme der Tiere, die Dioxinlast der Schlachtkörper vermindert wird.

2.2 Erste Ergebnisse aus laufenden Untersuchungen

Die Dioxingehalte der von den Vordeichflächen gewonnenen Grassilagen machten eine Ausnahme genehmigung erforderlich, da diese den erlaubten Höchstgehalt (siehe Tabelle 1) überschritten. Die zur Mast dienenden Futtermittel (gewonnen von unbelasteten Standorten) variierten mit ihren PCDD/F-Gehalten deutlich unterhalb der erlaubten 0,75 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg Futtermittel. Trotz des Einsatzes kontaminierter Futtermittel konnte durch eine Ausmast der Tiere mit gesichert Dioxin-unbelasteten Futtermitteln (≥ 3 Monate) Rindfleisch produziert werden, das generell PCDD/F-Gehalte unter dem zulässigen Höchstgehalt für Dioxine aufwies.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Eine Nutzung dioxinbelasteten Grünlands durch Beweidung und/oder Futtermittelgewinnung (Silage, Heu) birgt Risiken für höhere PCDD/F-Gehalte in den von exponierten Tieren gewonnenen Lebensmitteln (GUDE et al. 2008). Eine Nutzung dieser Areale wäre dennoch weiter wünschenswert: So wirkt die Beweidung der Vordeichflächen einer Verbuschung entgegen und hat damit eine erhebliche Bedeutung bezüglich des Hochwasserschutzes der Region (schnelleres Abfluten nach Hochwasserereignissen möglich). Zudem gehören weidende Tiere unter Umständen auch zum typischen Landschaftsbild einer Region (GUDE 2008). Bei entsprechendem Erfolg des oben erwähnten Konzeptes könnte dieses Beweidungsmanagement für das Gebiet der Elbtalaue – und ggf. auch weiterer, betroffener Standorte – etabliert werden. Jedoch erfordert ein solches Vorgehen eine Ausnahmegenehmigung (es wird über längere Zeit auch Futter genutzt, das Höchstgehaltüberschreitungen zeigt) sowie besondere Auflagen und deren Kontrolle (z. B. Wechsel auf unbelastetes Grundfutter mit der ersten Abkalbung). Erste Ergebnisse – das Projekt dauert noch an – sind bislang sehr vielversprechend. Das heißt, die PCDD/F-Gehalte in der Muskulatur dieser Tiere blieben allesamt unterhalb des zulässigen Höchstgehaltes von 2,50 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett.

Literatur

- Anonym (2006): Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln.
- BRUNS-WELLER, E., A. KNOLL; T. HEBERER (2010): High levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans and dioxin-like PCBs found in monitoring investigations of sheep liver samples from Lower Saxony, Germany. *Chemosphere* 78, 653-658.
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) (2013): Umweltschutz – Standbein der Lebensmittelsicherheit – Dioxin- und PCB-Einträge vermeiden.
- GUDE, K. (2008): Untersuchungen zur Minimierung von Risiken für die Lebensmittelsicherheit bei Nutzung dioxinbelasteter Grünlandflächen für die Rind- und Schaffleischproduktion. Hannover, Tierärztl. Hochsch., Diss.
- GUDE, K., V. TAUBE, E. BRUNS-WELLER, K. SEVERIN, A. J. SCHULZ, J. KAMPHUES (2008): Dioxine und dl-PCB als Futtermittelkontaminanten und ihre Bedeutung für die Lebensmittelsicherheit. *Übers. Tierernährg.* 36, 93-144.
- KAMPHUES, J. und A. J. SCHULZ (2006): Dioxine: Wirtschaftseigenes Risikomanagement – Möglichkeiten und Grenzen. *Dtsch. tierärztl. Wschr.* 113, 298-303.
- KÖRNER, W. (2006): Dioxinähnliche PCB und Dioxine. In: Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.): *Chemikalien in der Umwelt – Vorkommen, Belastungspfade, Regelungen*. Fachtagung am 18. Oktober 2006 in Augsburg, S. 95-104.
- SCHULZ, A. J. (2005): Auswirkungen originär Dioxin-belasteten Grundfutters auf die Dioxingehalte in Milch und Schlachtkörpern von Rindern und Schafen. Hannover, Tierärztl. Hochsch., Diss.
- STACHEL, B., E. H. CHRISTOPH, R. GÖTZ, T. HERRMANN, F. KRÜGER, T. KÜHN, J. LAY, J. LÖFFLER, O. PÄPKE, H. REINCKE, C. SCHRÖTER-KERMANI, R. SCHWARTZ, E. STEEG, D. STEHR, S. UHLIG, G. UMLAUF (2006): Contamination of the alluvial plain, feeding-stuffs and foodstuffs with polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) and mercury from the River Elbe in the light of the flood event in August 2002. *Science of the Total Environment* 364: 96-112.
- Umweltbundesamt (UBA) (2013): *Chemikalienpolitik und Schadstoffe, REACH Dioxine*. (<http://www.umweltbundesamt.de/chemikalien/dioxine.htm>, letzter Zugriff 27.03.2013)



Kontakt:

TÄ Linda Ungemach

Institut für Tierernährung
Stiftung Tierärztliche Hochschule
Hannover

Bischofsholer Damm 15
30173 Hannover

Tel.: 0511/ 8567 508

Fax: 0511/ 8567 698

E-Mail:

linda.ungemach@tiho-hannover.de

Jahrgang: 1983

2005-2007

Studium der Veterinärmedizin an der Szent Istvan
Universität Budapest, Ungarn

2007-2011

Fortsetzung des Studiums der Veterinärmedizin an
der Stiftung Tierärztliche Hochschule Hannover

2011-Januar 2012

Tierärztin an der Klinik für Kleintiere der Stiftung
Tierärztliche Hochschule Hannover – Fachbereich
Onkologie

seit Februar 2012

Wiss. Hilfskraft und Doktorandin am Institut für
Tierernährung, Stiftung Tierärztliche Hochschule
Hannover bei Prof. Kamphues (Direktor des Insti-
tuts für Tierernährung)

Projektbearbeitung:

2012-2013: Beweidungsmanagement auf Vor-
deichflächen

Koautoren:

Dr. Elke Bruns-Weller, Dr. Annette Knoll

Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
Postfach 39 49, 26029 Oldenburg

Dr. Helmut Appuhn

LUFA Nord-West
Institut für Boden und Umwelt
Finkenborner Weg 1A, 31787 Hameln

Dr. Karl Severin

Landwirtschaftskammer Niedersachsen
Mars-la-Tour-Straße 1-13, 26121 Oldenburg

Dr. Corinna Vossler, Dr. Katrin Sassen

Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
Calenberger Straße 2, 30169 Hannover

Prof. Dr. Josef Kamphues

Institut für Tierernährung
Stiftung Tierärztliche Hochschule Hannover
Bischofsholer Damm 15, 30173 Hannover

Nutzung von Daten aus dem Umweltmonitoring für die Bewertung des Bioakkumulationspotenzials von Stoffen

Heinz Rüdel

1 Einleitung

Die Chemikalienbewertung erfolgt schwerpunktmäßig auf der Basis von Stoffdaten, die in Laboruntersuchungen gewonnen werden. Für die Untersuchung der Bioakkumulation wird hier beispielsweise der OECD 305 Test verwendet (Bioaccumulation in Fish: Aqueous and Dietary Exposure; OECD 2012). In den letzten Jahren werden aber auch Daten aus dem Monitoring stärker in die Bewertung bestimmter Stoffeigenschaften einbezogen. Hierzu hat insbesondere die Stockholm-Konvention (UNEP 2001) beigetragen. In diesem Kontext wird zur Bewertung des Kriteriums Bioakkumulation explizit die Verwendung von Monitoring-Daten als Beleg vorgesehen (Tabelle 1).

In einer Auswertung dazu wird belegt, dass bereits eine Reihe von Stoffen auf Basis von Monitoring-Daten als „bioakkumulierend“ bewertet wurden, die Biokonzentrationsfaktoren (BCF) < 5000 aufweisen (UNEP 2011). Beispiele sind Perfluoroktansulfonsäure (PFOS; BCF nur 240-1300, aber Belege für eine Biomagnifikation in terrestrischen und marinen Säugetieren), α -Hexachlorcyclohexan (α -HCH; BCF nur 313-2400, aber Biomagnifikationsfaktoren von 1-16 und Monitoring-Daten zu Biota-Belastungen in der Arktis), oder Lindan (γ -HCH; BCF 13-4240, aber Monitoring-Daten zu Biota-Belastungen in der Arktis).

Tabelle 1

Auszug Stockholm-Konvention (UNEP 2001)

Bioakkumulation	i) Nachweis, dass der Biokonzentrationsfaktor oder Bioakkumulationsfaktor bei Wasserorganismen für die Chemikalie über 5000 beträgt oder – bei Fehlen solcher Daten – der log K_{ow} -Wert den Wert 5 übersteigt, oder
	ii) Nachweis, dass eine Chemikalie aus anderen Gründen Anlass zur Besorgnis gibt, beispielsweise eine hohe Bioakkumulation in anderen Organismen, eine hohe Toxizität oder Ökotoxizität aufweist, oder
	iii) Überwachungsdaten in Biota, aus denen hervorgeht, dass das Bioakkumulationspotenzial der Chemikalie ausreicht, um ihre Berücksichtigung im Rahmen dieses Übereinkommens zu rechtfertigen

2 Stand der Forschung und Umsetzung in die Praxis

In den letzten Jahren befassten sich zwei internationale Workshops mit Fragestellungen der Nutzung von Monitoring-Daten im Rahmen der Stoffbewertung. Der Workshop „Science-Based Guidance and Framework for the Evaluation and Identification of PBTs and POPs“ wurde 2008 von der SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) in Pensacola, USA durchgeführt und die Workshop-Proceedings in einer Beitragsserie veröffentlicht (z. B. SWACKHAMER et al. 2009, WEISBROD et al. 2009). 2009 fand der „Lab-Field Bioaccumulation Workshop“ (Veranstalter: ISLI Health and Environmental Sciences Institute, SETAC, Society of Toxicology, European Commission Joint Research Centre, und US E.P.A. Environmental Protection Agency) in New Orleans, USA statt. Auch hier wurden die Workshop-Ergebnisse ausführlich publiziert (z. B. BURKHARD et al. 2012a, BURKHARD et al. 2012b). Auf Basis der zwei Workshops erarbeitete Publikationen stellen den aktuellen Stand der wissenschaftlichen Forschung dar und enthalten auch Empfehlungen für die praktische Umsetzung. Nach WEISBROD et al. (2009) sind Monitoring-Daten („field data“) gar als ultimative Indikatoren dafür anzusehen, inwieweit sich das Bioakkumulationspotenzial eines Stoffes in der Umwelt tatsächlich auswirkt.

Neben der Stockholm-Konvention gibt es inzwischen weitere Regelwerke, die die Verwendung von Monitoring-Daten ermöglichen. So ist im Rahmen der europäischen REACH-Verordnung zum Chemikalien-Management bereits vorgesehen, neben Daten aus Labortests auch weitere Ergebnisse wie beispielsweise Monitoring-Daten bei der Bewertung von Stoffen, die persistent, bioakkumulierend und toxisch (PBT-Stoffe) bzw. sehr persistent/sehr bioakkumulierend (vPvB) sind, zu verwenden (REACH ANNEX XIII 2011; siehe Tabelle 2).

Tabelle 2

REACH Kriterien zur Bewertung der Bioakkumulation mit Bezug zu Monitoring (Auszug aus REACH Annex XIII 2011)

<p>Die Ermittlung der Beweiskraft bedeutet, dass alle verfügbaren Informationen, die Einfluss auf die Identifizierung eines PBT- oder eines vPvB-Stoffs haben, im Zusammenhang betrachtet werden, beispielsweise die Ergebnisse von Monitoring und Modellierung. ...</p>	<p>3.2.2 Beurteilung von B- oder vB-Eigenschaften</p> <p>(b) sonstige Informationen zum Bioakkumulationspotenzial ..., wie ... Nachweis erhöhter Werte in Biota, insbesondere bei gefährdeten Arten und in gefährdeten Populationen, im Vergleich zu den Werten in ihrer Umgebung;</p> <p>(c) Informationen über die Fähigkeit des Stoffs zur Biomagnifikation in der Nahrungskette, ausgedrückt möglichst durch Biomagnifikationsfaktoren oder trophische Magnifikationsfaktoren</p>
---	---

3 Mögliche Nutzung der Umweltprobenbank als Instrument für die Bewertung der Bioakkumulation von Stoffen

Die Umweltprobenbank des Bundes (UPB; www.umweltprobenbank.de) ist eine Einrichtung, die vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit finanziert und vom Umweltbundesamt gesteuert wird. Im Rahmen des Programms werden jährlich abiotisches Material (z. B. Gewässerschwebstoffe) und Biota (z. B. Brassen und Dreikantmuscheln)

beprobte und als aliquotierte Mischproben für retrospektive Monitoring-Untersuchungen bei Tiefsttemperaturen archiviert (UPB-Konzeption 2008). Die UPB-Proben bieten prinzipiell auch die Möglichkeit, verschiedene Kenngrößen zur Bioakkumulation zu bestimmen. Monitoring-Daten zu einer Reihe von bereits untersuchten Stoffen sind im Internetportal der UPB abrufbar.

Ein Beispiel der möglichen Nutzung von UPB-Ergebnissen ist die Berechnung von Bioakkumulationsfaktoren. So kann der Bioakkumulationsfaktor Schwebstoff/Biota (BSsAF) als Quotient der Konzentrationen im Schwebstoff (normiert auf den Kohlenstoffgehalt) und Biota (normiert auf den Fettgehalt) berechnet werden. Ein BSsAF ist aber nur relevant, wenn beide Proben von einem Standort stammen und die Organismen tatsächlich mit den Schwebstoffen in Kontakt stehen (z. B. Filtrierer, die Schwebstoffe aufnehmen). Auf diese Weise kann mit UPB-Daten prinzipiell die Bioakkumulation von Chemikalien aus Schwebstoffen in Dreikantmuscheln berechnet werden. Mit den auf der Internetseite der UPB verfügbaren Konzentrationsdaten ergeben sich so BSsAF für die PCB-Kongener 153 und 180 von $2,5 \pm 1,4$, Spanne 0,5-7,3, bzw. $1,2 \pm 0,9$, Spanne 0,2-5,4 (\pm Standardabweichung; $n=41$, Datenbasis: 9 Messstellen mit >2 Wertepaaren, Zeitraum 2006-2010). Wenn die Schwebstoffbelastung als vergleichbar mit der von frisch abgesetztem Oberflächensediment angesehen werden kann, ist auch eine entsprechende Abschätzung für die Bioakkumulation von Stoffen in Brassen möglich (Nahrungsaufnahme am Sediment).

In den marinen Ökosystemen, die im UPB-Programm untersucht werden, werden Organismen unterschiedlicher trophischer Ebenen beprobt: Blasentang, Miesmuschel (Weichkörper), Aalmutter (Filet und Leber), Silbermöwe (Eiinhalt). Damit besteht hier die Möglichkeit, Biomagnifikationsfaktoren (BMF) abzuschätzen. Der BMF ist definiert als Quotient aus den Konzentrationen in den Geweben von Organismen (z. B. Räuber) und ihrer Nahrung (Beute). Voraussetzung ist, dass die Proben von einem Standort stammen und eine Nahrungskettenbeziehung besteht. Zudem sollte die relative Stellung im Nahrungsnetz durch Ergebnisse der Anreicherung von stabilen Isotopen (z. B. ^{15}N) belegt sein, um eine Normierung auf eine Differenz der trophischen Position von 1 durchführen zu können und so die Vergleichbarkeit von Ergebnissen zu verbessern. Abbildung 1 zeigt exemplarisch die Abschätzung für ein PCB-Kongener. Vorteil der UPB ist hier, dass eine Auswertung für verschiedene Jahre erfolgen kann, so dass eine statistische Absicherung der Ergebnisse möglich ist. Da nur bestimmte Gewebe (z. B. Fischfilet) archiviert werden, ist jeweils zu prüfen, ob die darin bestimmten Stoffkonzentrationen für den Gesamtkörper repräsentativ sind oder eventuell eine Korrektur oder Normalisierung erforderlich ist.

Derzeit erfolgen weitere Auswertungen der UPB-Daten um zu prüfen, inwieweit die Proben auch zur Bestimmung trophischer Magnifikationsfaktoren verwendet werden können. Generell ist das große Potenzial der UPB, dass archivierte Proben genutzt werden können, um die Bioakkumulation bisher weniger intensiv untersuchter Stoffe („emerging substances“) zu bestimmen. Standardisiert bearbeitete Probensätze verschiedener Jahre und Standorte stehen direkt für Untersuchungen bereit. Um einen größeren Bereich des Nahrungsnetzes abdecken zu können, könnte im Rahmen des UPB-Programms zukünftig exemplarisch eine Ausweitung der Probenahme auf weitere Spezies erfolgen.

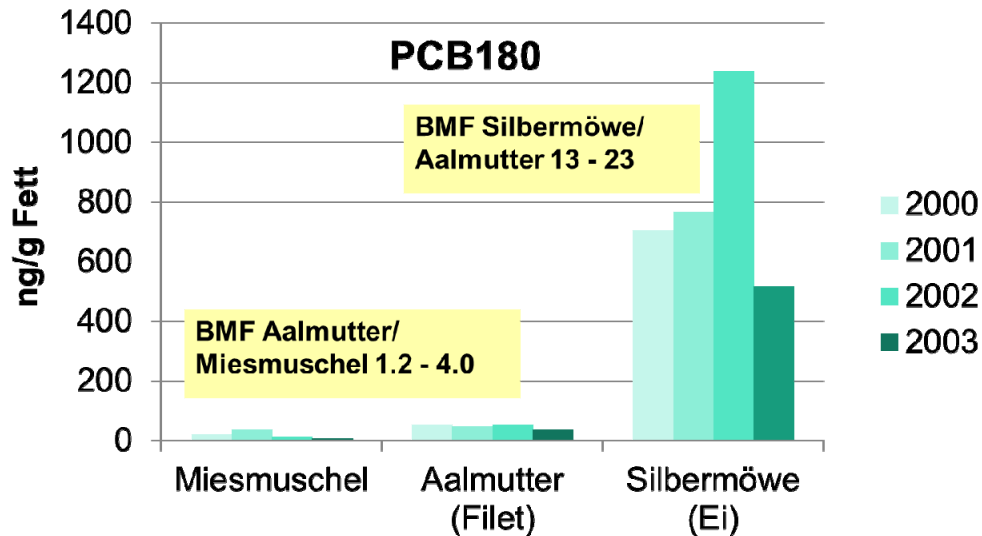


Abb. 1: Beispielhafte Berechnung von Biomagnifikationsfaktoren (BMF) für das PCB-Kongener 180 auf Basis von Daten der Umweltprobenbank (Annahme: relativer Unterschied zwischen Organismen jeweils eine Trophiestufe).

4 Schlussfolgerungen

Die Übersicht belegt, dass Ergebnisse von Monitoring-Untersuchungen prinzipiell genutzt werden können, um Informationen zur Bewertung möglicher bioakkumulativer Eigenschaften von Stoffen zu erhalten. Wenn Analysendaten für abiotische und Biota-Proben verfügbar sind, können diese zur Abschätzung von Bioakkumulationsfaktoren benutzt werden. Liegen Stoffkonzentrationen für Biota-Proben verschiedener trophischen Stufen eines Nahrungsnetzes vor, können damit Biomagnifikationsfaktoren und gegebenenfalls trophische Magnifikationsfaktoren abgeleitet werden (Bestätigung der trophischen Position der Organismen erforderlich). Es gibt Beispiele für Untersuchungen von lipophilen Stoffen, aber auch von solchen, die an Proteine binden (z. B. PFOS). Eine Plausibilitätsprüfung der erhaltenen Daten kann erfolgen, indem geeignete Referenzsubstanzen parallel untersucht werden (z. B. ubiquitär vorkommende PCB-Kongenere). Ein Debattenbeitrag, der offene Fragen zur Qualitätssicherung und zum wissenschaftlichen Verständnis von trophischen Magnifikationsfaktoren thematisiert, wurde von BURKHARD et al. (2013) veröffentlicht.

Solche Ansätze können für die retrospektive Bewertung von Stoffen, die bereits verwendet und in die Umwelt eingetragen werden, genutzt werden. Beispiel hierfür sind Chemikalien, für die bislang keine umfassende Risikobewertung durchgeführt wurde (z. B. Altstoffe) oder für die diese nur in Ausnahmefällen erfolgt (z. B. Transformationsprodukte), aber auch für Stoffe, bei denen die experimentelle Bestimmung von Biokonzentration/Bioakkumulation nicht erfolgreich war (z. B. bei sehr geringer Wasserlöslichkeit). Nicht geeignet ist die Nutzung von Monitoring-Daten für die Bewertung neuer Stoffe. Für diese erscheint eine prospektive Risikobewertung auf Basis geeigneter Abschätzungen und/oder Laborversuche sinnvoller. Allerdings besteht hier die Möglichkeit, eine Qualitätssicherung der Ergebnisse der Stoffbewertung vorzunehmen und eventuelle Bewertungsunsicherheiten im Rahmen eines Nachzulassungs-Monitoring oder anwendungsbegleitenden Monitoring zu prüfen.

Danksagung

Die hier vorgestellten Überlegungen wurden im Rahmen des vom Umweltbundesamt geförderten Projekts „Nutzung des Umweltmonitorings für das Risikomanagement bedenklicher Stoffe unter besonderer Berücksichtigung von PBT-Stoffen (NuMoRi) - FKZ 3710 63 420“ erarbeitet (Projektleitung BfG, Kooperationspartner ECT Oekotoxikologie GmbH und Fraunhofer IME).

Literatur

- BURKHARD, L. P., C. COWAN-ELLSBERRY, M. R. EMBRY, R. A. HOKE, K. A. KIDD (2012a): Introduction to special series: Bioaccumulation data from laboratory and field studies: Are they comparable? *Integr. Environ. Assess. Manag.* 8, 13-16.
- BURKHARD, L. P., J. A. ARNOT, M. R. EMBRY, K. J. FARLEY, R. A. HOKE, M. KITANO, H. A. LESLIE, G. LOTUFO, T. F. PARKERTON, K. G. SAPPINGTON, G. T. TOMY, K. B. WOODBURN (2012b): Comparing laboratory and field measured bioaccumulation endpoints. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 8, 17-31.
- BURKHARD, L. P., K. BORGÅ, D. E. POWELL, P. LEONARDS, D. C. G. MUIR, T. F. PARKERTON, K. B. WOODBURN (2013): Improving the Quality and Scientific Understanding of Trophic Magnification Factors (TMFs). *Environ. Sci. Technol.* 47, 1186-1187.
- OECD 305 (2012): Bioaccumulation in Fish: Aqueous and Dietary Exposure. OECD Guidelines for Testing of Chemicals, OECD, Paris, www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-305-bioaccumulation-in-fish-aqueous-and-dietary-exposure_9789264185296-en (letzter Zugriff 27.03.2013)
- REACH ANNEX XIII: Verordnung (EU) Nr. 253/2011 der Kommission vom 15. März 2011 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich Anhang XII
- SWACKHAMER, D., L. NEEDHAM, D. POWELL, D. MUIR (2009): Use of measurement data in evaluating exposure of humans and wildlife to POPs/PBTs. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 5, 638-661
- UPB-Konzeption (2008): Umweltprobenbank des Bundes - Konzeption. Umweltbundesamt, Berlin, (letzter Zugriff auf den Link 27.03.2013)
http://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/Konzeption_Okt_2008_de.pdf
- UNEP (2001): Stockholm-Konvention: Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe. (letzter Zugriff auf den Link 27.03.2013)
[www.bmu.de/service/publikationen/downloads/details/artikel/pops-konvention/?tx_ttnews\[backPid\]=524](http://www.bmu.de/service/publikationen/downloads/details/artikel/pops-konvention/?tx_ttnews[backPid]=524)
- UNEP (2011): Annex VI „Preliminary guidance paper on bioaccumulation evaluation“, UNEP/POPS/POPRC.3/20/Annex VI. (letzter Zugriff auf den Link 27.03.2013)
<http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/Publications/tabid/345/Default.aspx>
- WEISBROD A. V., K. B. WOODBURN, A. A. KOELMANS, T. F. PARKERTON, A. E. MCELROY, K. BORGÅ (2009): Evaluation of bioaccumulation using in vivo laboratory and field studies. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 5, 598-623.



Kontakt:

Dr. Heinz Rüdel

Fraunhofer IME

Auf dem Aberg 1

57392 Schmallenberg

Tel.: 02972/ 302 301

E-Mail:

heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de

1988

Dissertation an der Universität Münster am Institut für Biochemie

seit 1988

Wissenschaftlicher Angestellter am Fraunhofer-Institut in Schmallenberg (Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie)

Projekte mit Bezug zum Beitrag:

- seit 1990: Begleitanalytik für Laboruntersuchungen zur Bestimmung von Biokonzentration/Bioakkumulation
- seit 1998: Retrospektive Untersuchungen von organischen Verbindungen in archivierten Biota-Proben
- seit 2000: Beteiligung am Umweltprobenbank-Programm/Betrieb des Archivs im Auftrag des Umweltbundesamtes
- seit 2007: Monitoring von Hexabromcyclododecan-Diastereomeren in Fischen und Schwebstoffen europäischer Gewässer im Auftrag eines Industriekonsortiums

Schadstoffuntersuchungen in Biota – Monitoring und Fallbeispiele aus Niedersachsen

Dieter Steffen

1 Biota-Monitoring in Niedersachsen

Biota-Untersuchungen auf Schadstoffe werden vom Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN, ehemaliges Niedersächsisches Landesamt für Ökologie) im Binnenbereich Niedersachsens ab dem Jahr 1998 durchgeführt, zunächst innerhalb von Projekten, ab 2007 systematisch entsprechend den Anforderungen der EG-WRRL.

In die Biota-Untersuchungen sind insgesamt 6 Messstellen einbezogen, die Elbe bei Schnackenburg-Gorleben, die Weser bei Drakenburg, die Aller bei Verden, die Ems bei Herbrum (oberhalb Tidewehr) und die Vechte bei Laar. Somit ist gewährleistet, dass in den Flussgebieten Elbe, Weser, Ems und Rhein mindestens jeweils eine Messstelle vorhanden ist. Die Untersuchungen erfolgen alternierend alle zwei Jahre.

Das Monitoring wurde entsprechend der LAWA-Rahmenkonzeption „Arbeitspapier IV.3“ (LAWA 2011) durchgeführt, bei dem beispielsweise 10 Fische einer Fischart und einer definierten Altersklasse (als praktikable Länge definiert, um die Arbeit vor Ort zu erleichtern und möglichst nicht mehr Fische als zwingend notwendig töten zu müssen) untersucht wurden. In Niedersachsen wurde neben dem Aal auch jeweils eine zweite Fischart, Weißfische – je nach Vorkommen, Döbel, Brassen oder Rotaugen gefangen und jeweils die Mischproben aus Muskulatur (Filet) und Leber analysiert. Als ein besonders wichtiges Kriterium des LAWA-Arbeitspapiers ist anzusehen, dass man sich innerhalb Deutschlands darauf geeinigt hat, die Muskulaturgehalte zur Bewertung heranzuziehen.

Die Fische wurden von den Binnenfischern des Niedersächsischen Landesamts für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (LAVES) gefangen, wobei bevorzugt die Elektrofischung, aber auch Reusen, Stellnetze und Angeln zur Anwendung kamen.

Hinsichtlich der anzuwendenden Analytik existiert ein Entwurf der LAWA (LAWA 2013). Die niedersächsischen Biota-Proben wurden im Auftrag des NLWKN durch das Labor GALAB analysiert, wobei für die drei Schadstoffe, für die entsprechend der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) Umweltqualitätsnormen (UQN) existieren, folgende Verfahren angewandt wurden. Hexachlorbenzol/Hexachlorbutadien: GC-MSD; Quecksilber: Mikrowellenaufschluss, ICP-MS.

1.1 Bewertung nach Oberflächengewässerverordnung (OGewV)

Exemplarisch wurden die Aal-Ergebnisse aus den Jahren 2009/2010 dargestellt und nach OGewV bewertet. Demzufolge ergaben sich an sämtlichen 6 Messstellen deutliche Überschreitungen (Muskulatur) mit Quecksilber (UQN: 20 µg/kg Nassgewicht), während bezüglich Hexachlorbenzol (UQN: 10 µg/kg Nassgewicht) lediglich in der Elbe deutliche Überschreitungen und im Hinblick auf Hexachlorbutadien (UQN: 55 µg/kg Nassgewicht) durchweg keine zu verzeichnen waren.

Zudem konnte hinsichtlich des Hexachlorbenzols in der Elbe der Nachweis geführt werden, dass die alternative Anwendung der in der OGewV enthaltenen strengeren Wasser-UQN (JD: 0,0004 µg/l) zum gleichen Bewertungsergebnis führt wie bei den Biota-Untersuchungen.

1.2 Bewertung prioritärer Stoffe entsprechend Vorschlag der EU-Kommission

Am 31.01.2012 hatte das Europäische Parlament einen Vorschlag bezüglich der prioritären Stoffe veröffentlicht (EU-Kommission 2012). Neben den drei genannten wurden für 8 weitere Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen Biota-UQN (in µg/kg Nassgewicht) vorgeschlagen: BDE (0,0085), Fluoranthen (30), PAK (2 für Fische), Dicofol (33), PFOS (9,1), Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen (0,008 TEQ), HBCDD (167) und Heptachlor/-epoxid (0,0067). Vom NLWKN sind bereits im Jahr 2012 an der Elbe und Vechte entsprechende Biota-Untersuchungen auf diese Stoffe – mit Ausnahme von Dioxinen – durchgeführt worden. Es hatte sich exemplarisch für Aale und Brassen der Elbe (Schnackenburg-Gorleben) (Muskulatur) gezeigt, dass für eine fundierte Bewertung die Bestimmungsgrenzen bei den BDE und Heptachlor/-epoxid zu hoch waren. Während bei den übrigen Stoffen die vorgeschlagenen UQN durchweg eingehalten wurden, konnte bei den untersuchten Elbe-Aalen eine Überschreitung der vorgeschlagenen UQN bei Heptachlorepoxyd festgestellt werden.

2 Fallbeispiele aus Niedersachsen

In Niedersachsen sind zudem innerhalb von Projekten Biota-Untersuchungen auf weitere Schadstoffe durchgeführt worden, wie z. B. auf Schwermetalle (STEFFEN et al. 2005), organische Schadstoffe (STEFFEN et al. 2007a) und insbesondere zinnorganische Verbindungen (STEFFEN et al. 2003 und 2007b). Im Folgenden werden die Ergebnisse von zwei Biota-Szenarien dargestellt.

2.1 Fallbeispiel Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)

Am 28. März 2011 ist es bei der BP-Raffinerie in Lingen zu einer Tankerexplosion gekommen, bei der insgesamt etwa 900.000 Liter Benzin verbrannten. Die Feuerwehr setzte notgedrungen auch Löschschaum ein. Einige Tage später wurde in den entsprechenden Gewässern ein Fischsterben beobachtet. Insgesamt 28 der verendeten Fische sind vom LAVES auf PFOS untersucht worden (EFFKEMANN 2011). Die Gehalte schwankten von 25,9 bis 402 µg/kg Nassgewicht. Die Gehalte wiesen somit eine erhebliche Varianz auf, der UQN-Vorschlag der EU-Kommission (siehe 1.2) von 9,1 µg/kg Nassgewicht wurde somit durchweg überschritten, der maximal gemessene Gehalt entsprach dem etwa 40-Fachen der UQN. Aus den Gewässern der betroffenen Region stammende (lebende) Rotaugen des Jahres 2008 wiesen dagegen

PFOS-Gehalte von lediglich 6,2 bis 12,7 µg/kg Nassgewicht auf (BUSCH 2011). Es zeigte sich somit, dass innerhalb eines relativ kurzen Zeitraums eine sehr starke Akkumulation von PFOS an den mit Löschschaum ausgesetzten Fischen stattfand.

2.2 Fallbeispiel Tributylzinn (TBT)

Im Jahr 1996 in der Aller durchgeführte Sedimentuntersuchungen haben gezeigt, dass die aus dem Yachthafen Verden entnommene Sedimentprobe die mit Abstand höchsten TBT-Gehalte aufwies. Die Ursache hierfür ist, dass TBT als aktives Biozid in Antifouling-Farben für Schiffsanstriche zur Vermeidung des Bewuchses durch Organismen eingesetzt wurde. Durch Auslaugung (sog. leaching) gelangt das TBT über die Wasserphase in das aquatische System und reichert sich dort überwiegend an Feststoffpartikeln an. Es stellt sich die Frage, in welchem Maß eine Bioakkumulation von TBT in den Fischen des Yachthafens stattfinden würde. Im Jahr 1998 fanden dann erste Biota-Untersuchungen statt, bei denen aus dem Yachthafen gefangene Aale, Barsche, Hechte und Rotaugen auf zinnorganische Verbindungen untersucht wurden. Hierbei stellte sich heraus, dass nicht TBT, sondern vielmehr Triphenylzinn (TPT) – insbesondere in den Lebern – dominierend war (Abb. 1).

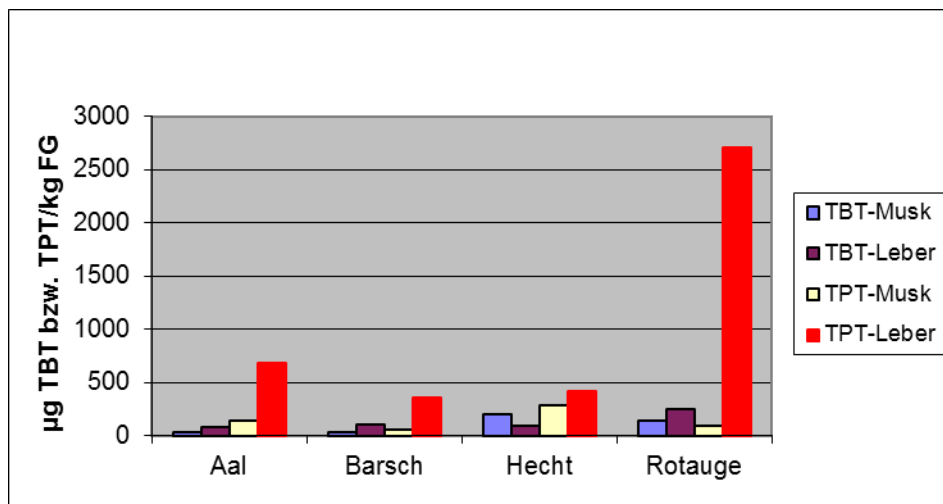


Abb. 1: Biota-Untersuchungsbefunde [µg/kg Nassgewicht bzw. Frischgewicht] – Yachthafen Verden/Aller – 1998

TPT wurde neben TBT bis Mitte der 1990er-Jahre in Antifouling-Farben eingesetzt, zudem kam TPT auch als Fungizid zur Bekämpfung der pilzlichen Kraut- und Knollenfäule bei Kartoffeln in der Landwirtschaft zur Anwendung. Von der damaligen Biologischen Bundesanstalt wurde bereits im August 2001 vorsorglich ein Anwendungsverbot triphenylzinnhaltiger Pflanzenschutzmittel ausgesprochen. TPT weist – ähnlich wie TBT – eine erhöhte endokrine und toxische Wirkung auf.

Um der Frage nachzugehen, welcher der beiden möglichen Eintragspfade für die festgestellten erhöhten TPT-Gehalte verantwortlich ist, wurde in den Jahren 2001 und 2002 ein flächendeckendes Monitoring durchgeführt. Hierbei sind an etwa 100 niedersächsischen Messstellen Rotaugen entnommen, aus jeweils 10 Fischen Mischproben aus Muskulatur und Lebern erstellt und auf TPT analysiert worden. Die Ergebnisse der Leber-Untersuchungen sind in Abb. 2 dargestellt.

Dieser Grafik ist zu entnehmen, dass signifikante Konzentrationsunterschiede festzustellen waren und die mit Abstand höchsten TPT-Gehalte im Gebiet der Lüneburger Heide auftraten. Als Hot Spot war die Messstelle Lachtehausen/Lachte (Nähe Celle) anzusehen, die Lebern der dort gefangenen Rotaugen wiesen einen TPT-Gehalt von 6990 µg/kg Nassgewicht auf. Da die Lüneburger Heide das größte Kartoffelanbaugebiet Deutschlands ist, konnte somit der Beweis geführt werden, dass die damalige legale Anwendung von triphenylzinnhaltigen Pflanzenschutzmitteln zu der erhöhten Belastung in den Fischen geführt hatte. Als eine weitere auffällige Region wurde das Emsland ausgemacht, allerdings auf einem im Vergleich zur Lüneburger Heide geringeren Konzentrationsniveau. Nach einer Recherche konnte festgestellt werden, dass dort eine Kartoffelstärkefabrik ansässig ist, so dass auch dort von einem intensiveren Kartoffelanbau auszugehen ist. Erwähnenswert ist noch das Phänomen, dass TPT in den Kompartimenten Wasser und Sediment/Schwebstoff keine Auffälligkeiten aufwies.

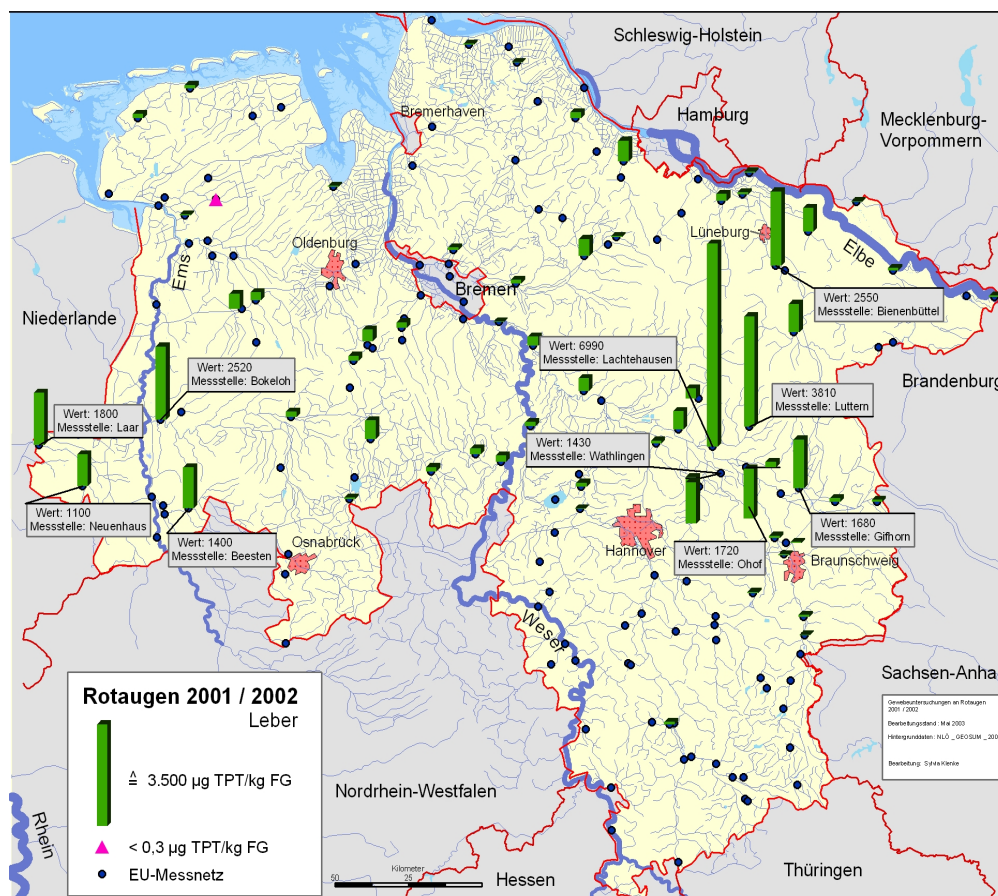


Abb. 2: Triphenylzinngelhalte [µg/kg Nassgewicht bzw. Frischgewicht] in Lebern von Rotaugen – 2001/2002

Danksagung

Der Autor möchte sich an dieser Stelle ganz herzlich bei den Binnenfischern des LAVES, Ulrich Matthes, Lutz Meyer und Reinald Werner, Hans Wunsch vom Labor GALAB und Anna Girbig (NLWKN) für die stets tatkräftige Unterstützung bedanken.

Literatur

- BUSCH, D. (2011): Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV), persönliche Mitteilung.
- EFFKEMANN, S. (2011): Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (LAVES), Institut für Fische und Fischereierzeugnisse Cuxhaven, persönliche Mitteilung.
- EU-Kommission (2012): Europäische Kommission, Vorschlag für eine Richtlinie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik, Brüssel den 31.01.2012, SEK(2011) 1546 final.
- LAWA (2011): LAWA-Rahmenkonzeption, Arbeitspapier IV.3, Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen gemäß RL 2008/105/EG (Oktober 2011).
- LAWA (2013): LAWA-Rahmenkonzeption Monitoring Teil B, Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen, Anlage 3: Analytik für Biota-Untersuchungen (Entwurf vom 22.01.2013).
- STEFFEN, D.; H. WUNSCH, M. KÄMMEREIT, J. KUBALLA (2003): Flächendeckendes Biomonitoring zur Triphenylzinnproblematik.- Hrsg.: Nieders. Landesamt für Ökologie, Oberirdische Gewässer 20/2003, 17 Seiten.
- STEFFEN, D.; H. WUNSCH, M. KÄMMEREIT, U. KOHLMAYER (2005): Zur Bioverfügbarkeit von Schwermetallen am Beispiel ausgesuchter Gewässer in Niedersachsen.- Hrsg.: Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, Oberirdische Gewässer Band 24, 20 Seiten.
- STEFFEN, D.; H. WUNSCH, M. KÄMMEREIT (2007a): Organische Schadstoffe in Fischen als Endglied der aquatischen Nahrungskette.- Hrsg.: Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, Oberirdische Gewässer Band 27, 32 S.
- STEFFEN, D.; H. WUNSCH, M. KÄMMEREIT (2007b): Triphenylzinn-Biota-Monitoring in Gewässern Niedersachsens.- VOM WASSER 105 (1) 2007, 3-42, 20-24.
- Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429).



Kontakt:

Dr. Dieter Steffen

Niedersächsischer Landesbetrieb für
Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz
(NLWKN)

Betriebsstelle Hannover-Hildesheim

An der Scharlake 39

31135 Hildesheim

Tel.: 05121/ 509 207

Fax: 05121/ 509 196

E-Mail:

dieter.steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de

1974-1978

Studium Chemieingenieurwesen an der Hochschule
Aachen-Jülich

seit 1978

Angestellter/Beschäftigter in der niedersächsischen
Wasserwirtschafts-/Umweltverwaltung, nach einigen
Landesamtsumorganisationen ab dem
01.01.2005: Niedersächsischer Landesbetrieb für
Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz
(NLWKN)

Tätigkeitsbereich:

Schadstoffe in oberirdischen Gewässern Niedersachsens

2001/2002:

Promotion (rer. nat.) an der LEUPHANA Universität Lüneburg

Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring in Bayern

Georgia Buchmeier, Jürgen Diemer, Hermann Ferling,
Gottfried Forster, Michael Rohleder und Manfred Sengl

1 Biotamonitoring, ein Instrument der Gewässerüberwachung

Das Fisch- und Muschelschadstoffmonitoring ist seit mehr als zehn Jahren Teil der chemischen Gewässerüberwachung in Bayern. Beide Programme dienen der Erfassung von Schadstoffen, welche sich aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften in Organismen anreichern und aufgrund ihrer geringen oder stark schwankenden Konzentration in Wasserproben im Wasser nicht mit vertretbarem Aufwand überwacht werden können. Fische und Muscheln werden für diese bioakkumulierenden Schadstoffe als „Schadstoffsammler“ herangezogen. Fische integrieren nicht nur über einen Zeitraum, sondern auch über die Gewässerstrecke, in welcher sie sich aufhalten. Mit Muscheln ist hingegen eine Unterscheidung zwischen der Belastung oberhalb und unterhalb einer Einleitung oder der Belastung auf der rechten und linken Gewässerseite möglich. Ziel der beiden Programme ist es, Belastungsschwerpunkte zu erkennen. Falls aufgrund der Monitoringergebnisse Maßnahmen eingeleitet werden, erfolgt auch die Erfolgskontrolle über das jeweilige Untersuchungsprogramm.

2 Vorgehensweise

2.1 Fischschadstoffmonitoring

Zwischen 2000 und 2010 wurden jährlich im Herbst an circa 50 Probenstellen jeweils 3 bis 6 wildlebende Fische für das Schadstoffmonitoring entnommen. Die Hauptmonitoringarten waren Aal (*Anguilla anguilla*), Aitel (*Leuciscus cephalus*), Barbe (*Barbus barbus*), Brachse (*Abramis brama*), Rotaugen (*Rutilus rutilus*) und Hecht (*Esox lucius*). Im Labor wurden Muskulatur- und Leberproben entnommen, morphometrische Daten sowie der Gesundheits- und Ernährungszustand der Fische erhoben. Die Elementgehalte wurden in der Muskulatur, die organischen Schadstoffe in der Muskulatur und der Leber der einzelnen Fische bestimmt.

Zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) und der Umweltqualitätsnormen (UQN) für Biota wurden ab 2011 geringfügige Änderungen am bestehenden Monitoringkonzept vorgenommen. Seit diesem Zeitpunkt werden jährlich an bis zu 20 Probenstellen 10 Fische einer Art mittels Elektrofischerei entnommen. Als Monitoringart im Fließgewässer wurde aufgrund seiner Verbreitung in allen beprobten Gewässerabschnitten der Aitel ausgewählt. In Seen werden Barsche oder Hechte untersucht.

2.2 Muschelschadstoffmonitoring

Im Rahmen des Muschelschadstoffmonitorings werden im Frühjahr und Herbst je 200 circa 1g schwere Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) oder bis zu sechs Teichmuscheln (*Anodonta sp.*) aus relativ unbelasteten Gewässern an 15 Probenstellen für sechs Monate exponiert (Abb. 1). Die Bestimmung der Elementgehalte und der organischen Schadstoffe erfolgte in homogenisierten Poolproben der Weichkörper von bis zu 100 Tieren.



Abb. 1: Muschelexposition im Rahmen des bayerischen Muschelschadstoffmonitorings

2.3 Analytik

Seit dem Jahr 2000 wurden im LfU-Zentrallabor folgende Elemente bzw. Stoffe zumindest in einem Teil des Probenmaterials analysiert: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Gd, Hg, Ti, Pb, U, sowie 1, 2, 4-Trichlorbenzol, Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, Indikator-PCB, Dioxine, Furane und dioxinähnliche PCB, zinnorganische Verbindungen, 4-tert-Octylphenol, 4-iso-Nonylphenol, DEHP, HHCB, AHTN, OTNE, Triclosan, Methyltriclosan, polybromierte Diphenylether, Hexabromcyclododecan, Perfluorooctansulfonsäure, Perfluorooctansäure, alpha-, beta-, gamma- und delta-Hexachlorcyclohexan, Benzo(a)pyren und Fluoranthren.

Die Elementgehalte wurden nach Mikrowellendruckaufschluss der Proben mit einem oxidierenden Säuregemisch mittels Massenspektrometrie (ICP-MS) gemessen. Quecksilber wurde mittels Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (FIMS) gemessen. Seit 2011 werden die Quecksilbergehalte mit einem Feststoffanalysator direkt in den gefriergetrockneten Fischproben bestimmt (Methode gemäß EPA 7473). Für die Bestimmung der organischen Verbindungen erfolgte die Extraktion immer mittels Accelerated Solvent Extraction (ASE) unter Verwendung von analytspezifischen Extraktionsmitteln, sowie nachgeordneten Reinigungs- und Einengungsschritten. Die Messungen wurden mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Gerätesystemen (GC-MS und GC MS/MS) durchgeführt. Die Bestimmung von Dioxinen, Furanen und dl-PCB erfolgte mittels hochauflösender Massenspektrometrie (GC/HRMS).

2.4 Bewertung

Da nicht für alle analysierten Parameter Umweltqualitätsnormen oder Hintergrundbelastungen für Biota vorliegen, wurde für die Bewertung auch die relative Höhe der Stoffkonzentrationen herangezogen. Hierzu wurden die Stoffgehalte in Gewebe von Individuen einer Art und Probenstelle mit den Stoffgehalten in den gleichen Geweben von allen Individuen dieser Art und allen Probenstellen verglichen.

Die statistische Auswertung der Untersuchungsergebnisse erfolgte mit der Software SPSS (Version 19.0). Das Vorliegen einer Normalverteilung wurde mittels des Shapiro-Wilk-Tests geprüft. Anschließend wurden entweder eine ANOVA Varianzanalyse sowie der Post-Hoc-Test Dunnett-T (Normalverteilung gegeben, Varianzen homogen) oder der nicht-parametrische Kruskal-Wallis Test sowie der Mann-Whitney U-Test durchgeführt.

3 Ausgewählte Ergebnisse der Jahre 2007-2011

Im Muschelweichkörper waren die Elementgehalte in der Regel höher als in Fischleber und hier wiederum höher als in Fischmuskulatur. Eine der Ausnahmen ist Quecksilber (Abb. 2). Hier wurden die höchsten Konzentrationen in Fischmuskulatur gefunden. Die chlororganischen Verbindungen waren in fettreichem Gewebe, wie Fischleber oder Aalmuskulatur am meisten angereichert (Abb. 3).

Wie auch bei anderen Elementen oder Verbindungen wurden fischartspezifisch unterschiedliche Quecksilbergehalte im Gewebe festgestellt. Barben und Aale hatten höhere Quecksilberkonzentrationen in der Muskulatur als Brachsen und Hechte, diese wiederum höhere als Rotaugen und Aitel (Abb. 2 links). Diese Ergebnisse lassen sich nicht auf alle Probenstellen übertragen. So wurden zum Beispiel an einer Probenstelle in Brachsen deutlich höhere Quecksilbergehalte festgestellt als in Aalen.

Die Umweltqualitätsnorm für Quecksilber von 20 µg/kg Frischgewicht wurde im Zeitraum 2007 bis 2009 in mehr als 98 % der 581 untersuchten Fischmuskulaturproben, also flächendeckend, überschritten. Auch die untersuchten Barsch- bzw. Hechtmuskulaturproben aus zwei Seen wiesen 2011 mittlere Quecksilbergehalte von über 300 µg/kg Frischgewicht auf. Als Quecksilberquelle für beide Seen muss allein der diffuse Eintrag aus der Umwelt angenommen werden. An einer Probenstelle (Alz bei Emmerting) wurde die Umweltqualitätsnorm sogar in Muscheln überschritten (Abb. 2 rechts). Das Muschelschadstoffmonitoring erwies sich hier als geeignetes Instrument, einen aktuellen Quecksilbereintrag relativ schnell und punktgenau zu ermitteln.

In circa 20 % der Aalmuskulaturproben waren die Hexachlorbenzolgehalte höher als die gültige Umweltqualitätsnorm von 10 µg/kg Frischgewicht. In der Muskulatur aller anderen Fischarten gab es keine Überschreitungen bezüglich Hexachlorbenzol. Die Mediane der Gehalte lagen hier unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,20 µg/kg Frischgewicht. Für Gewässerabschnitte ohne Aalbesatz konnten daher nur anhand von Leberproben anderer Fischarten Aussagen bezüglich der relativen Hexachlorbenzolbelastung formuliert werden.

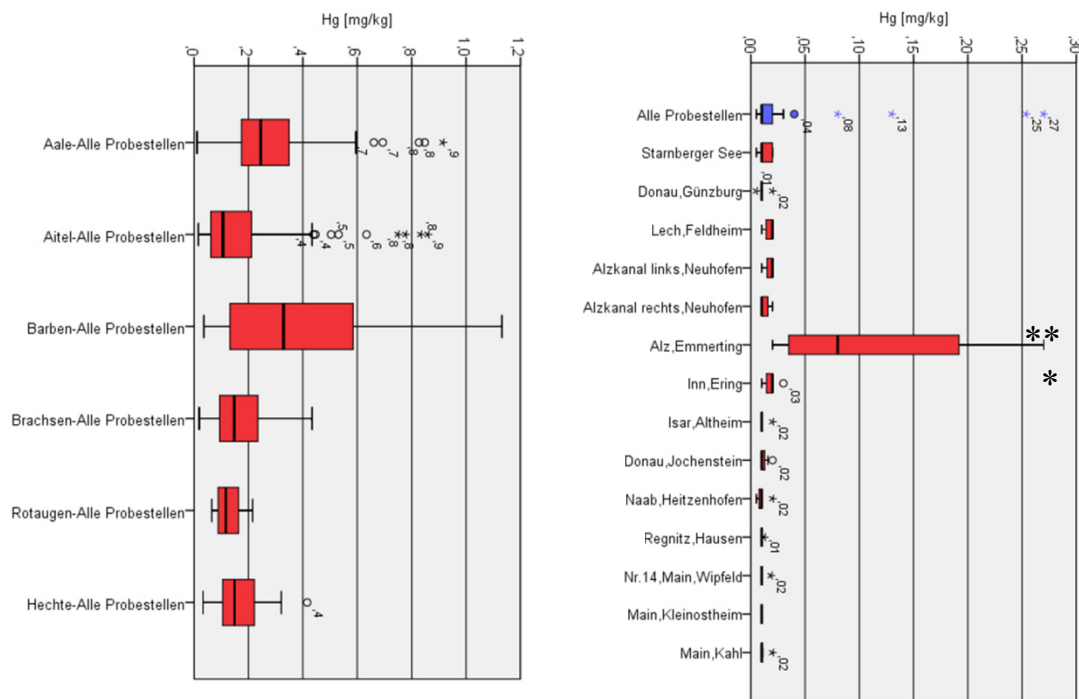


Abb. 2: Links: Quecksilbergehalte (mg/kg Frischgewicht) in der Muskulatur verschiedener Fischarten. Datengrundlage: bayerisches Fischschadstoffmonitoring, alle Probenstellen, Untersuchungsjahre 2007-2009. Rechts: Quecksilbergehalte (mg/kg Frischgewicht) im Weichkörper von Dreikantmuscheln. Datengrundlage: bayerisches Muschelschadstoffmonitoring, Untersuchungsjahre 2008-2011. *: $p < 0,05$ = signifikant erhöht, **: $p < 0,01$ = sehr signifikant erhöht.

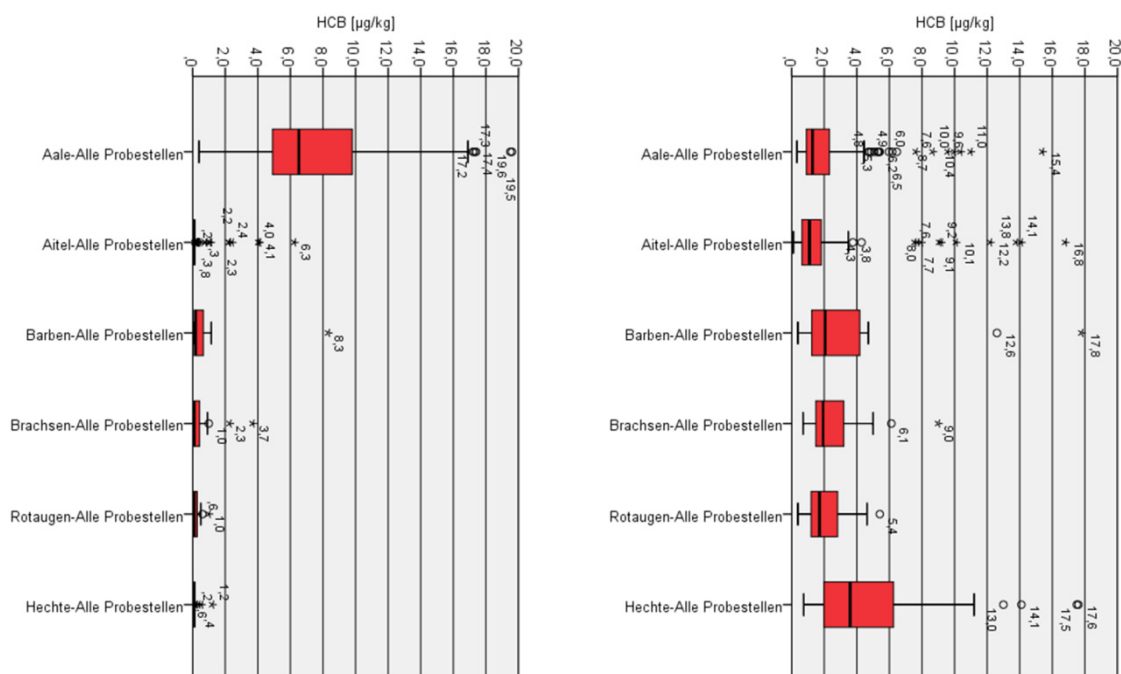


Abb. 3: Hexachlorbenzolkonzentration (µg/kg Frischgewicht) in der Muskulatur (links) und Leber (rechts) verschiedener Arten. Datengrundlage: bayerisches Fischschadstoffmonitoring, alle Probenstellen, Untersuchungsjahre 2007-2009.

4 Ausblick

Das Instrument des Biotamonitorings hat sich in Bayern bewährt. So konnten in den letzten Jahren und Jahrzehnten dadurch mehrmals bisher unbekannte Gewässerbelastungen nachgewiesen werden. Durch gezielte Ursachensuche und Einleitung von Maßnahmen zur Verringerung des Schadstoffeintrages wurde die Gewässerqualität in vielen Fällen verbessert. Das Muschelmonitoring wird wie bisher auch ereignisbezogen eingesetzt. Die Ergebnisse mehrerer Jahre werden in Berichten zusammengefasst. Der Bericht über die Jahre 2007-2011 ist ab Mitte 2013 unter www.lfu.bayern.de/publikationen/index.htm abrufbar.

Um auch retrospektive Untersuchungen durchführen zu können, wird das Probenmaterial in einer Probenbank gelagert. Das Parameterspektrum wird wie bisher bei Bedarf an neue Erfordernisse, derzeit insbesondere aufgrund der Umsetzung der WRRL, angepasst. Die Beprobung von weiteren Seen und die Aufnahme von Referenzgewässern in das Monitoring sind geplant.



Kontakt:

Georgia Buchmeier

Bayerisches Landesamt für Umwelt
Referat Aquatische Toxikologie, Pathologie
Demollstr. 31,
82407 Wielenbach
Tel.: 0881 185-144
E-Mail: georgia.buchmeier@lfu.bayern.de

Jahrgang: 1967

1993-1999

Studium Biologie/Ökologie
an den Universitäten Salzburg und Innsbruck

2000-2002

Wissenschaftliche Angestellte im Fachbereich
Biologie am Wasserwirtschaftsamt Traunstein

2004-2010

Wissenschaftliche Angestellte im Sachgebiet
Wasserwirtschaft der Regierung von Oberbayern

seit 2010

Koordination des Fisch- und Muschelschadstoff-
monitorings am Bayerischen Landesamt für Um-
welt

Bioakkumulation in benthischen Organismen an einer Verbringstelle für Baggergut in der Nordsee

Sabine Schäfer, Maja Karrasch, Uwe Hentschke, Dierk-Steffen Wahrendorf, Evelyn Claus, Georg Reifferscheid und Peter Heininger

1 Einleitung

Zur Sicherung der für die Schifffahrt erforderlichen Wassertiefen im Hamburger Hafen sind regelmäßige Unterhaltungsbaggerungen im Bereich der an Hamburg delegierten Bundeswasserstraße Elbe und in den Hafenbecken erforderlich. In den Jahren 2000 bis 2005 sind die bei diesen Arbeiten anfallenden Baggermengen erheblich gestiegen. Daher wurden kurzfristig im Rahmen des Sedimentmanagementkonzepts und im Einvernehmen mit dem Land Schleswig-Holstein gebaggerte Sedimente aus der Stromelbe seewärts von Cuxhaven verbracht (SCHUBERT et al. 2005). Nach Diskussion mehrerer möglicher Verbringstellen war ein Gebiet nahe der Tonne E3 in der Deutschen Bucht in der Nordsee ausgewählt worden (Abb. 1). Dieses befindet sich 15 km südöstlich der Insel Helgoland und 25 km nordwestlich der Insel Scharhörn und hat im Vergleich zu den anderen Verbringoptionen die größte Entfernung zu den Schutzgebieten der Wattenmeere. Aufgrund der Morphodynamik in diesem Gebiet konnte außerdem von einer längerfristigen Sedimentation des verbrachten Materiales ausgegangen werden.

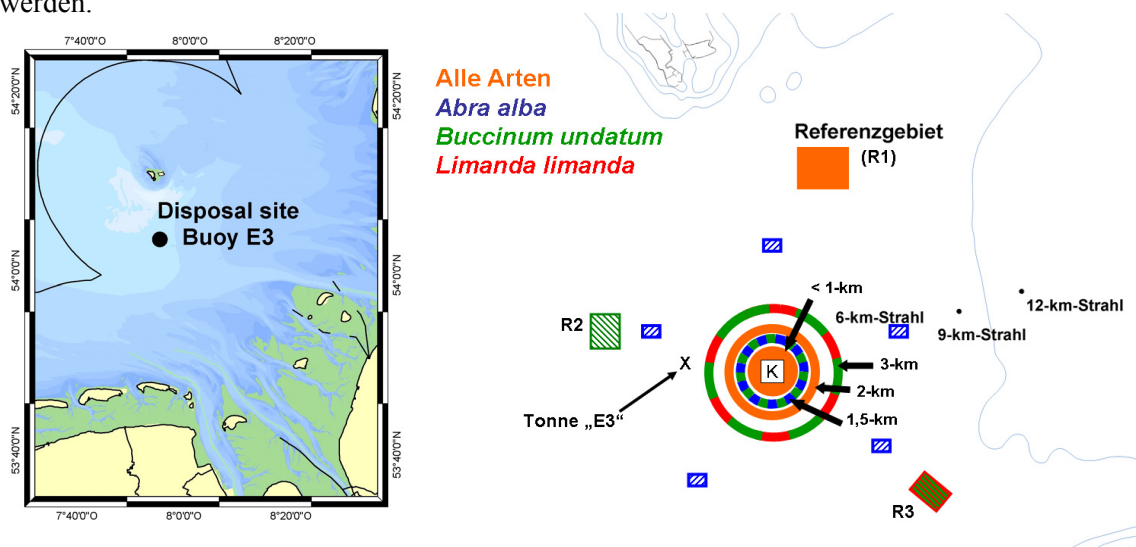


Abb. 1: Links: Lage der Verbringstelle Tonne E3 in der Deutschen Bucht (Karte: WMS-Dienste des BSH und der WSV); Rechts: Untersuchungsgebiet mit dem Verbringzentrum (K), weiteren Probenahmegebieten mit der jeweiligen Entfernung zum Verbringzentrum und den Referenzgebieten (R1 bis R3). Die unterschiedlich farbige Gestaltung der Probenahmegebiete zeigt an, in welchem Gebiet welche Spezies gesammelt wurde.

Zwischen 2005 und Februar 2010 wurden aus der Stromelbe im Bereich des Hamburger Hafens insgesamt 6,5 Mio. m³ Baggergut entnommen und zur Verbringstelle in die Nordsee verbracht. Die Baggermaßnahmen unterteilten sich in zehn Kampagnen, wobei pro Kampagne max. 1 Mio. m³ Baggergut verbracht wurde.

Um die Auswirkungen der Verbringungen auf die marine Umwelt zu untersuchen, wurde ein umfangreiches Monitoringprojekt etabliert, bei dem neben einer Vielzahl weiterer Parameter auch die Bioakkumulation in benthischen Organismen untersucht wurde. Das Monitoringprojekt wurde von der Hamburg Port Authority (HPA) durchgeführt. Die Bundesanstalt für Gewässerkunde wurde mit der Erstellung des Monitoringkonzeptes sowie der wissenschaftlichen Begleitung der Untersuchungen beauftragt.

Für das Bioakkumulationsmonitoring wurden drei im Untersuchungsgebiet häufig vorkommende Organismen (Abb. 2) ausgewählt, die sich in ihrer Ökologie, der trophischen Ebene und der Mobilität unterscheiden. Die Kliesche (*Limanda limanda*) ist ein räuberischer, benthischer Plattfisch, der einer hohen trophischen Ebene angehört und durch seine hohe Mobilität eher weiträumige Veränderungen anzeigen kann. Die Wellhornschnecke (*Buccinum undatum*), ein räuberischer Gastropode, ist im Vergleich zur Kliesche weniger mobil und gehört einer niedrigeren trophischen Ebene an. Die Pfeffermuschel (*Abra alba*) ist im Adultstadium sessil und spiegelt daher eher kleinräumige Veränderungen wider. Als filtrierender, suspensions- und depositionsfressender Organismus repräsentiert sie von den drei Arten die niedrigste trophische Ebene.



Abb. 2: Organismen zur Untersuchung der Bioakkumulation im Rahmen der Sedimentumlagerungen zur Verbringstelle Tonne E3. Links: Pfeffermuscheln (*Abra alba*) (Foto BfG), Mitte: Wellhornschnecke (*Buccinum undatum*) (Foto: Bioconsult) und rechts: Kliesche (*Limanda limanda*) (Fotos: Bioconsult).

2 Methoden

Bis Ende 2011 wurden die Pfeffermuschel *Abra alba* und die Wellhornschnecke *Buccinum undatum* zweimal jährlich (Frühjahr und Sommer) im Untersuchungsgebiet (Abb. 1) gesammelt. Im Labor wurde im Weichgewebe der Tiere die Konzentration ausgewählter Kontaminanten analysiert. Die Kliesche wurde von 2009 bis 2011, wie auch im Bund-Länder-Messprogramm, jeweils im Herbst nach der Laichperiode gefischt und deren Muskel- und Lebergewebe untersucht. Die ausgewählten Analyten (siehe Tabelle 1) hatten sich bei bisherigen Sedimentmanagementmaßnahmen als entscheidend herausgestellt. Aufgrund der geringen Biomasse der Pfeffermuscheln konnten nicht alle ausgewählten Analyten in diesem Organismus analysiert werden.

Tabelle 1

Untersuchte Analyten im Weichgewebe von Pfeffermuschel (*A. alba*) und Wellhornschnecke (*B. undatum*) bzw. im Muskel- und Lebergewebe der Kliesche (*L. limanda*) aus dem Untersuchungsgebiet

Chemische Gruppe	Analyt	Organismen
Metalle	Cd, Pb, Cu, Zn, Hg	alle
Metalloid	As	<i>B. undatum</i> und <i>L. limanda</i>
Polychlorierte Biphenyle	PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	alle
DDT und seine Metabolite	p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT, o,p'-DDD, o,p'-DDE, o,p'-DDT	
Chlorbenzol	Hexachlorbenzol (HCB)	
Hexachlorcyclohexan-Verbindungen	α -HCH, β -HCH, γ -HCH	
Chlorstyrol	Octachlorstyrol	
Organozinnverbindungen	Mono-(MBT), Di-(DBT), Tri-(TBT) und Tetrabutylzinn	<i>B. undatum</i> und <i>L. limanda</i>

3 Ergebnisse

Seit 2008 wurden in den Wellhornschnecken des Verbringenzentrums signifikant höhere Konzentrationen an den Organozinnverbindungen Monobutylzinn und Dibutylzinn detektiert als im übrigen Untersuchungsgebiet. So waren die Konzentrationen dieser Analyten in Schnecken des Verbringenzentrums am höchsten und nahmen mit zunehmender Entfernung zum Verbringzentrum ab (Abb. 3). Im Sommer 2011, d. h. 1,5 Jahre nach der letzten Baggergutverbringung im Februar 2010, waren noch verbringungsbedingte Effekte auf die Anreicherung von DBT und MBT in Schnecken festzustellen. Allerdings waren die Konzentrationen insgesamt deutlich niedriger als in den Vorjahren. Neben der Anreicherung von MBT und DBT wurden zwischen 2008 und 2010 auch signifikant erhöhte Konzentrationen an den DDT-Metaboliten p,p'-DDD und p,p'-DDE in Wellhornschnecken des Verbringenzentrums gefunden (Abb. 4). 2011 waren keine verbringungsbedingten Effekte auf die Gewebekonzentrationen an DDT-Metaboliten in Wellhornschnecken mehr feststellbar.

In den Pfeffermuscheln und den Klieschen konnten hingegen keine Effekte der Verbringung von Baggergut auf die Gewebekonzentrationen von Organozinnverbindungen (Klieschen) und DDT-Metaboliten (Klieschen und Pfeffermuscheln) detektiert werden. Insgesamt gibt es deutliche Unterschiede in der Konzentration der Analyten in den drei Untersuchungsorganismen. So waren die trockengewichtsnormierten Konzentrationen der meisten Analyten in der Pfeffermuschel am niedrigsten. PCB und DDT-Metabolite wurden beispielsweise in den höchsten Konzentrationen in der Leber der Kliesche gemessen. Allerdings hatte die Klieschenleber mit etwa 65 % einen deutlich höheren Fettgehalt als die anderen Untersuchungsorganismen bzw. das Muskelgewebe der Kliesche (6-8 % Fett). Verbringungsbedingte Effekte auf die Anreicherung von Metallen konnten in den drei Untersuchungsorganismen nicht festgestellt werden. Vereinzelt waren die Konzentrationen an Metallen sogar in Biota der Referenzgebiete am höchsten.

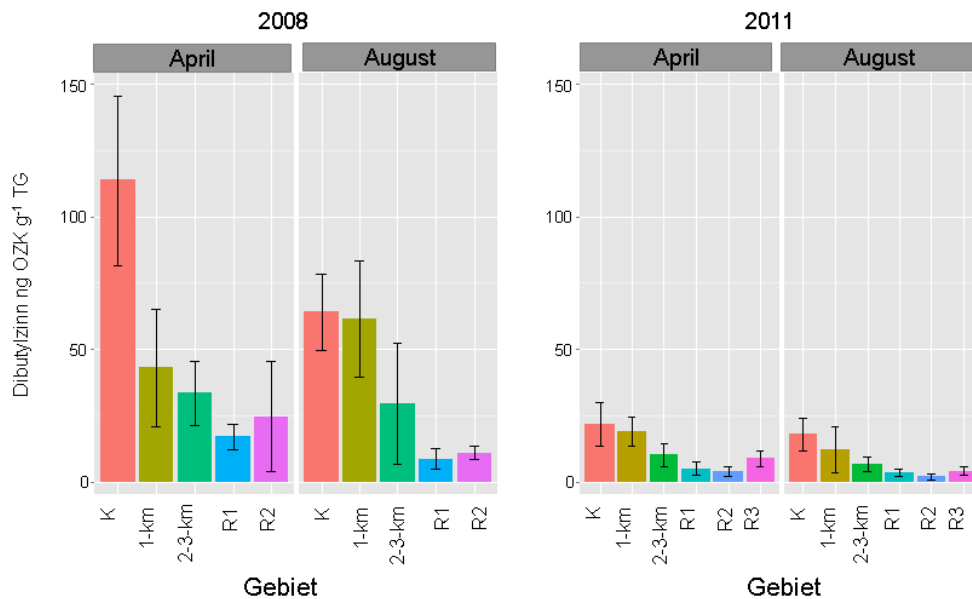


Abb. 3: Dibutylzinn-Konzentrationen in ng Organozinn-Kation (OZK) g⁻¹ Trockengewicht (TG) im Weichkörper der Wellhornschnecke in Abhängigkeit vom Probenahmegebiet. Dargestellt sind die Daten der Jahre 2008 (links) und 2011 (rechts) und jeweils für die Probenahmekampagnen im April und August. K = Verbringzentrum bzw. Klappzentrum; 1-km bzw. 2-3-km = Entfernung zum Verbringzentrum, R1 und R3 = Referenzgebiete.

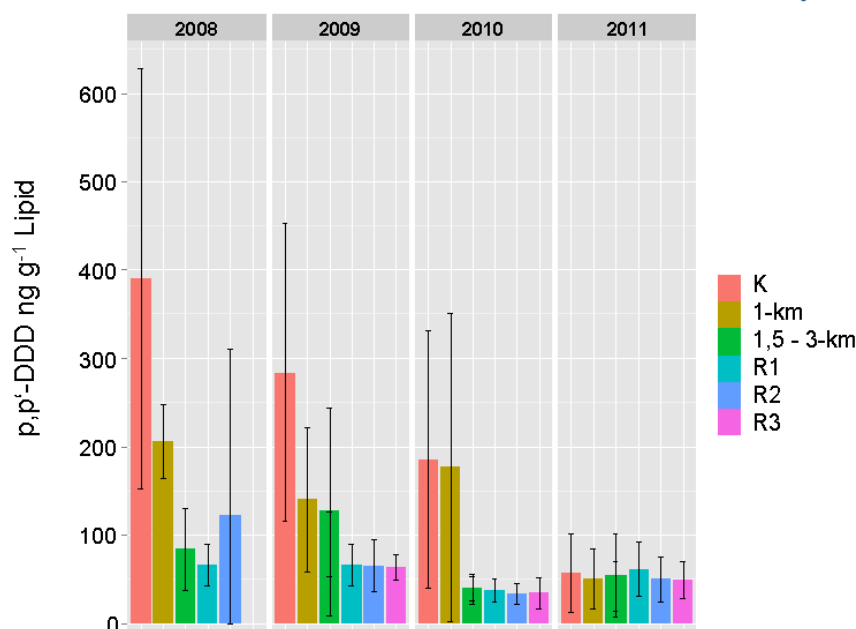


Abb. 4: Konzentrationen an p,p'-DDD in ng g⁻¹ Lipid im Weichgewebe der Wellhornschnecken in den Jahren 2008 bis 2011 und in Abhängigkeit vom Probenahmegebiet. K = Verbringzentrum bzw. Klappzentrum, 1-km bzw. 1,5-3-km = Entfernung zum Verbringzentrum, R1 bis R3 = Referenzgebiete

4 Zusammenfassung und Ausblick

In Schnecken des Verbringenzentrums lässt sich im Vergleich zu den Referenzgebieten eine erhöhte Bioakkumulation der Organozinnverbindungen MBT und DBT sowie der DDT-Metabolite p,p'-DDD und p,p'-DDE feststellen, die auf die Baggergutverbringungen zurückgeführt werden können. Demgegenüber sind in der Pfeffermuschel und der Kliesche keine verbringungsbedingten Effekte auf die Anreicherung von Schadstoffen nachweisbar. Die speziesspezifischen Unterschiede können vielfältige Ursachen haben. So können die Bio-transformation von Analyten, die Biomagnifikation, der Lipidgehalt des untersuchten Gewebes oder auch die Mobilität der Organismen eine entscheidende Rolle spielen. Um Bioakkumulationsdaten bewerten zu können, ist daher zwingend Expertenwissen erforderlich. Da in den Wellhornschnecken 2011 die Anreicherung von Organozinnverbindungen deutlich niedriger war und keine erhöhten Konzentrationen an DDT-Metaboliten in Schnecken des Verbringenzentrums mehr gemessen wurden, deutet dies auf ein Abklingen verbringungsbedingter Bioakkumulation hin.

Derzeit findet im Untersuchungsgebiet ein nachsorgendes Monitoring voraussichtlich bis Ende 2013 statt. Der Fokus dieser Untersuchungen liegt auf der Stabilität, Ausdehnung und Wiederbesiedelung des Schüttkörpers sowie der Überprüfung der zeitlichen Entwicklung der Schadstoffkonzentration und der Bioakkumulation. Der Umfang des Bioakkumulationsmonitorings wurde reduziert. Da keine jahreszeitlichen Unterschiede bei der Schadstoffanreicherung in den beiden Wirbellosen festgestellt werden konnten, finden die Probennahmen nur noch einmal jährlich statt. Die Untersuchungen an der Kliesche wurden eingestellt, da bei der Kliesche keinerlei verbringungsbedingte Effekte auf die Anreicherung der untersuchten Analyten in Leber und Muskelgewebe detektiert wurden.

Darüber hinaus wird an der BfG die passive Probennahme von Organochlorverbindungen in Sedimenten des Untersuchungsgebietes getestet. Dabei kommen Glasgefäße zum Einsatz, die innen mit einer wenige µm-dicken Schicht Silikon beschichtet sind, das als Sammelphase für hydrophobe Schadstoffe dient. Ziel dieser Untersuchungen ist es zu prüfen, ob mit Hilfe von Passivsammlern Analytkonzentrationen in Biota vorhergesagt werden können.

Insgesamt führte das Bioakkumulationsmonitoring im Rahmen dieser Maßnahme zu einer entscheidenden Verbesserung der Risikobewertung. Untersuchungen zur Bioakkumulation sollten daher ein substanzielles Werkzeug des Sedimentmanagements sein.

Literatur

- SCHUBERT, B., P. HEININGER, M. FIEDLER, C. HABERMANN, A. SCHÖL (2005): Abschätzung der ökologischen Auswirkungen der Verbringung von Baggergut aus der Hamburger Delegationsstrecke der Elbe auf die Verbringstelle Tonne E3 nordwestlich von Scharhörn. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Zwischenbericht BfG-1472, pp. 113.
- SCHUBERT, B., U. HENTSCHE, C. BLASI, A. WINTERSCHIED, A. SCHÖL (2010): Überprüfung der ökologischen Auswirkungen von Baggergut aus der Hamburger Delegationsstrecke der Elbe auf die Verbringstelle Tonne E3 nordwestlich von Scharhörn. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Zwischenbericht 2009 BfG-1711, 244 S.



Kontakt:

Dr. Sabine Schäfer

Bundesanstalt für Gewässerkunde
Referat Biochemie, Ökotoxikologie
Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz
Tel.: 0261/ 1306 5375
Fax: 0261/ 1306 5363
E-Mail: sabine.schaefer@bafg.de

1997-2005

Studium der Biologie an den Universitäten Düsseldorf und Bremen

2006-2009

Dissertation über die Effekte von Schadstoffen auf die Reproduktion von Seeigeln am Alfred-Wegener Institut für Polar- und Meeresforschung in Bremerhaven

2006-2010

Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Alfred-Wegener Institut für Polar- und Meeresforschung im Bereich Ökotoxikologie

seit Februar 2010

Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Arbeiten zur Bioakkumulation und Bioverfügbarkeit von Schadstoffen

Equilibrium Sampling of Hydrophobic Organic Contaminants in Sediments

Philipp Mayer

1 Introduction

Contaminated sediments pose a significant challenge to environmental managers, partly because reliable estimates of contaminant bioavailability cannot be determined with conventional analytical methods and normalization strategies. Recent advances in equilibrium sampling methods for hydrophobic organic contaminants offer a promising tool to support improved risk-based decision making since bioavailability of sediment-associated contaminants can be directly quantified. This has been the theme for the recent international SETAC workshop “Guidance on Passive Sampling Methods to Improve Management of Contaminated Sediments” in Costa Mesa, California (PARKERTON et al. 2013). The present abstract covers some of the main lines from the workshop in Costa Mesa and from my presentation at the Bioaccumulation colloquium in Koblenz.

Several questions arise when assessing and managing contaminated sediment. Do contaminants pose a risk to benthic organisms, wildlife, or humans? Do they bioaccumulate to a critical level in fish? Does a given remedial approach reduce environmental exposure and can it be further optimized? Such questions can generally be better addressed on the basis of freely dissolved concentrations (C_{free}) in sediment interstitial water rather than on the basis of total contaminant concentrations in sediments (C_{total}). The reason for this is that the potential risks of adverse biological effects from sediment-associated contaminants are directly related to C_{free} , which is closely related to their chemical activity (REICHENBERG & MAYER 2006). This is well documented in the peer-reviewed literature (LYDY et al. 2013), and has also provided the basis for recent advances in remediation strategies for contaminated sediments (GHOSH et al. 2011; RAKOWSKA et al. 2012). Despite this progress, Sediment Quality Guidelines (SQGs) based on C_{total} are still used in most regulatory jurisdictions. The use of C_{total} -based SQGs often over-estimates risks from sediment contaminants, because it ignores factors that are known to limit or reduce chemical bioavailability. Equilibrium sampling can be used to measure C_{free} and can thus be helpful for sediment management decision-making.

2 Equilibrium sampling

The principle of equilibrium sampling is to bring a polymer in contact with the sediment for attaining equilibrium of the target analytes between sediment pore water and polymer (equilibrium criterion). Simultaneously, it has to be ensured that the polymer does not deplete the

analyte concentration in the sediment (negligible depletion criterion) (MAYER et al. 2000). The analyte concentrations in the polymer (C_{polymer}) are then measured and translated into C_{free} using an analyte specific polymer to water partition coefficient ($K_{\text{polymer,water}}$) (MAYER et al. 2003):

$$C_{\text{free}} = \frac{C_{\text{polymer}}}{K_{\text{polymer,water}}}$$

Alternatively, polymer concentrations can also be translated into chemical activity or fugacity (REICHENBERG & MAYER 2006; GOLDING et al. 2008). The main reason for operating such sediment sampling methods in the equilibrium regime is that equilibrium partitioning is better defined than the kinetic uptake regime, at least when sampling the complex and heterogeneous sediment matrix. At equilibrium, chemical activity and fugacity are the same in the sampler as in the sediment, and the freely dissolved concentration is well linked to the concentration in the sampler via a simple partition coefficient (MAYER et al. 2003). Another reason for operating such techniques in the equilibrium regime is that equilibrium partitioning is easier to reproduce with high precision compared to kinetic uptake, and that uptake rates are not necessary for the calibration of this approach.

A main challenge of equilibrium sampling of hydrophobic chemicals is to attain equilibrium within a practical deployment period, while it has to be ensured that the amount of target analytes in the polymer can be quantified with available analytical instruments. Uptake kinetics can be optimized by choosing a polymer configuration that is characterized by high surface to volume ratios, which can be achieved with polymer coatings of a few μm thickness. Further, if passive sampling is performed *ex situ*, agitation can accelerate equilibration. A wide range of equilibrium sampling formats and methods for sediments have been developed and applied within the last 10-15 years (MAYER et al. 2000; JONKER & KOELMANS 2001; CORNELISSEN et al. 2008; GOLDING et al. 2008; GSCHWEND et al. 2011; CUI et al. 2013; SMEDES et al. 2013). Very recently, JAHNKE et al. (2012) have shown that glass jars with micrometer-thin silicone coatings can provide reduced equilibration times, while providing very good analytical sensitivity: equilibrium sampling of even highly hydrophobic PCBs was achieved in less than 2 weeks in the laboratory and yielded measurements of C_{free} in the fg/L to pg/L range (JAHNKE et al. 2012). Equilibration times for less hydrophobic chemicals such as PAHs and chlorinated benzenes will be much shorter. Another very recent development is a sampling device for the *in situ* equilibration of thin silicone fibers that are subsequently analyzed by automated thermal desorption and GC-MS (WITT et al. 2013).

3 Freely dissolved concentrations and other measurement endpoints

Instrumental analysis by GC or HPLC yields the analyte amount retained on the sampler, which is then expressed as an equilibrium concentration (C_{polymer}) in the polymer. While C_{polymer} can be used directly, these values are traditionally translated into other well defined parameters, the most important being C_{free} , fugacity, and chemical activity. The obtained measurements can then be used for spatial and temporal monitoring, exposure assessment, fate predictions and monitoring of remediation progress.

More recently, measured concentrations in the polymer (C_{polymer}) were directly translated to equilibrium partitioning concentrations in the lipids of organisms ($C_{\text{lipid,partitioning}}$) (JAHNKE et al. 2008; MAENPAA et al. 2011). The most simple approach is to calculate $C_{\text{lipid,partitioning}}$ as the product of concentration in the polymer and the partition coefficient between lipid and polymer ($K_{\text{lipid,polymer}}$):

$$C_{\text{lipid,partitioning}} = C_{\text{polymer}} \times K_{\text{lipid,polymer}}$$

The equilibrium partitioning concentrations in lipids can then serve as a link to traditional monitoring programs for biota, where they can be compared to lipid normalized concentrations (JAHNKE et al. 2012). Such calculated equilibrium partitioning concentrations can be used for predicting levels in biota, when equilibrium partitioning is expected. The advantage of this approach is, that it rules out those errors of traditional equilibrium partitioning calculations, which are introduced by the substantial variations in sediment water partition coefficients (KRAAIJ et al. 2003). The equilibrium partitioning concentrations in lipids can also be used for assessing the baseline toxic potential of hydrophobic organic chemicals and their mixtures (SCHMIDT et al. 2013). Finally, $C_{\text{lipid,partitioning}}$ can also be used as a well defined reference level in environmental research and monitoring. When measured lipid normalized concentrations exceed this level, this can for instance be an indication of biomagnification, whereas lower lipid normalized concentrations could indicate growth dilution or biotransformation.

4 Summary and perspectives

In summary, there is growing consensus that C_{free} of hydrophobic organic contaminants (1) can be measured by equilibrium sampling techniques, (2) provide an improved basis for mechanistic understanding that is needed for fate and transport modeling, (3) can facilitate linking exposure to bioaccumulation and toxicity and (4) would enable improved assessment and management of contaminated sediments.

In the future, it will be crucial to continue further development of equilibrium sampling techniques, while at the same time striving for consensus among the science, management and practitioners on their appropriate use in supporting contaminated sediment management. Equilibrium sampling can play an increasing role in the future, particularly for hydrophobic organic contaminants (HOCs) in sediments. HOCs are generally enriched in the sediment compartment, and the fate and behavior of HOCs in the sediment are largely governed by sorption and partitioning processes. Freely dissolved concentrations express the chemical activity of the contaminants and can often be seen as effective concentrations for bioconcentration, partitioning and toxicity. The direct measurements of C_{free} with equilibrium sampling techniques will thus improve the basis for the environmental risk assessment and management of HOC contaminated sediments.

References

- CORNELISSEN, G., A. PETTERSEN, D. BROMAN, P. MAYER, G. D. BREEDVELD (2008): Field testing of equilibrium passive samplers to determine freely dissolved native polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27: 499-508.
- CUI, X. Y., P. MAYER, J. GAN (2013): Methods to assess bioavailability of hydrophobic organic contaminants: Principles, operations, and limitations. *Environmental Pollution* 172: 223-234.
- GHOSH, U., R. G. LUTHY, G. CORNELISSEN, D. WERNER, C. A. MENZIE (2011): In-situ Sorbent Amendments: A New Direction in Contaminated Sediment Management. *Environmental Science & Technology* 45: 1163-1168.
- GOLDING C. J., F. GOBAS, G. E. BIRCH (2008): A fugacity approach for assessing the bioaccumulation of hydrophobic organic compounds from estuarine sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27: 1047-1054.
- GSCHWEND, P. M., J. K. MACFARLANE, D. D. REIBLE, X. LU, S. B. HAWTHORNE, D. V. NAKLES, T. THOMPSON (2011): Comparison of polymeric samplers for accurately assessing PCBs in porewaters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30: 1288-1296.
- JAHNKE, A., P. MAYER, M. MCLACHLAN (2012): Sensitive Equilibrium Sampling to Study Polychlorinated Biphenyl Disposition in Baltic Sea Sediment. *Environmental Science & Technology* 46: 10114-10122.
- JAHNKE, A., M. S. MCLACHLAN, P. MAYER (2008): Equilibrium sampling: Partitioning of organochlorine compounds from lipids into polydimethylsiloxane. *Chemosphere* 73: 1575-1581.
- JONKER, M. T. O., A. A. KOELMANS (2001): Polyoxymethylene solid phase extraction as a partitioning method for hydrophobic organic chemicals in sediment and soot. *Environmental Science & Technology* 35: 3742-3748.
- KRAAIJ, R., P. MAYER, F. J. M. BUSSE, M. V. BOLSCHE, W. SEINEN, J. TOLLS (2003): Measured pore-water concentrations make equilibrium partitioning work - A data analysis. *Environmental Science and Technology* 37: 268-274.
- LYDY, M. J., P. F. LANDRUM, A. OEN, M. ALLINSON, F. SMEDES, A. HARWOOD, H. LI, K. MARUYA, J. F. LIU (2013): Passive Sampling Methods for Contaminated Sediments: State of the Science for Organic Contaminants. *Integrated Environmental Assessment and Management (IEAM)*. Submitted.
- MAENPAA, K., M. T. LEPPANEN, F. REICHENBERG, K. FIGUEIREDO, P. MAYER (2011): Equilibrium Sampling of Persistent and Bioaccumulative Compounds in Soil and Sediment: Comparison of Two Approaches To Determine Equilibrium Partitioning Concentrations in Lipids. *Environmental Science & Technology* 45: 1041-1047.
- MAYER, P., J. TOLLS, L. HERMENS, D. MACKAY (2003): Equilibrium sampling devices. *Environmental Science & Technology* 37: 184A-191A.
- MAYER, P., W. H. J. VAES, F. WIJNKER, K. C. H. M. LEGIERSE, R. KRAAIJ, J. TOLLS, J. L. M. HERMENS (2000): Sensing dissolved sediment porewater concentrations of persistent and bioaccumulative pollutants using disposable solid phase microextraction fibers. *Environ. Sci. Technol.* 34: 5177-5183.

- PARKERTON, T. F., K. A. MARUYA, M. J. LYDY, P. F. LANDRUM, W. PEIJNENBURG, P. MAYER, B. I. ESCHER, S. KANE-DRISCOLL, M. S. GREENBERG, P. CHAPMAN (2013): Guidance on Passive Sampling Methods to Improve Management of Contaminated Sediments. Summary of a SETAC Technical Workshop. SETAC Technical Workshop. Costa Mesa. California. USA. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC).
- RAKOWSKA, M. I., D. KUPRYIANCHYK, J. HARMSSEN, T. GROTENHUIS, A. A. KOELMANS (2012): In situ remediation of contaminated sediments using carbonaceous materials. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31: 693-704.
- REICHENBERG, F., P. MAYER (2006): Two complementary sides of bioavailability: accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. *Environ. Tox. Chem* 25: 1239-1245.
- SCHMIDT, S. N., M. HOLMSTRUP, K. E. C. SMITH, P. MAYER (2013): Passive Dosing of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Mixtures to Terrestrial Springtails: Linking Mixture Toxicity to Chemical Activities, Equilibrium Lipid Concentrations, and Toxic Units. *Environmental Science & Technology* 47: 7020-7.
- SMEDES, F., L. A. VAN VLIET, K. BOOIJ (2013): Multi-Ratio Equilibrium Passive Sampling Method to Estimate Accessible and Pore Water Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Sediment. *Environmental Science & Technology* 47: 510-517.
- WITT, G., S. C. LANG, D. ULLMANN, G. SCHAFFRATH, D. SCHULZ-BULL, P. MAYER (2013): Passive Equilibrium Sampler for in Situ Measurements of Freely Dissolved Concentrations of Hydrophobic Organic Chemicals in Sediments. *Environmental Science & Technology* 47: 7830–7839.



Contact (from September 2013):

Prof. Dr. Philipp Mayer

DTU Environment

Building 115

2800 Kgs. Lyngby

Denmark

Tel.: + 45 45 25 16 00

Born in 1968

1989-1994: Studies in engineering at Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.

1996-2000: Ph.D. studies at Research Institute of Toxicology, Utrecht University, NL.

2000-2001: Product Manager for Environmental Toxicology, TNO, NL.

2001-2013: Senior Scientist and later Professor at the National Environmental Research Institute, today part of Aarhus University (DK).

September 2013 -: Professor for Applied Environmental Chemistry at the Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.

“Research focus on partitioning based analytical technology and the fate, exposure and effects of organic contaminants in the environment: (1) Analytical techniques to determine the available exposure of organic contaminants. (2) Exposure Assessment: Exploring the potential of chemical activity as new exposure parameter. (3) Effect Assessment: Toxicity research of hydrophobic organic substances. "Passive dosing" for the improved exposure control of laboratory experiments.”

www.researchgate.net/profile/Philipp_Mayer

Possibilities of passive sampling to give a proxy for lipid-based biota concentrations

Foppe Smedes

1 Introduction

Within the WFD limits are set for a number of priority pollutants among which there are compounds that cannot be measured sufficiently low that compliance to the EQS values can be confirmed. These EQS values are set that low because those compounds demonstrated high bio-accumulation. Therefore monitoring in biota seems useful as because of that bio-accumulation concentrations in biota are much higher and often above limits of detection while they also give a more time-integrated reflection of the pollution level. Presently member states are allowed to use other (accumulating) matrices, e. g. biota or sediment for monitoring bio-accumulative compounds, if they supply evidence that an equal level of protection of aquatic life could be achieved. However, the practical execution of biota monitoring is not straightforward. OSPAR developed extensive monitoring guidelines to allow trend analysis in marine waters (OSPAR 1999). For most European catchments it is not possible to use the same species, same size and same sex in sufficient numbers. Driven by partitioning passive samplers also accumulate compounds from the environment and the uptake is related to the environmental concentrations. So the question is if passive sampling can be adequately used in the monitoring of bio-accumulative compounds.

2 Passive sampling and pollution level

Passive sampling of hydrophobic compounds is already applied for almost two decades but is now more and more applied outside the research environment. Passive sampling is often compared with a thermometer. A concentration measurement in e. g. sediment – is like determining the number of calories in an object – followed by a division through organic carbon what is thought to be the (heat)capacity to get the temperature (MAYER et al. 2003). The capacity of a passive sampler is known or at least constant and the uptake after equilibration with the environment is a direct measure of the pollution level. Unfortunately, due to the large capacity passive samplers often do not attain equilibrium when exposed in water. This is especially the case for more hydrophobic contaminants. However the uptake is still a function of the freely dissolved concentration in the water phase (C_w) and by measuring the release from compounds dosed to the sampler prior to exposure, the uptake rate can be calibrated (RUSINA et al. 2010). From equilibrium concentrations or using the uptake calibration

C_w is derived. In the simple situation when equilibrium is attained C_w is calculated using the passive sampler-water partition coefficient ($K_{p,w}$) being the ratio between the concentration in the passive sampler (C_p) and C_w :

$$K_{p,w} = \frac{C_p}{C_w} = \frac{S_p}{S_w} \quad \text{Equation 1}$$

Note that the K_{pw} principally also equals the ratio between the solubilities in both phases and so essentially the concentration divided by the capacity, a simplified expression of „chemical activity“ (REICHENBERG & MAYER 2006), is equal for both sampler and water ($C_w/S_w = C_p/S_p$). This concentration-capacity ratio reflects the pollution level and will also apply for other matrices (sediment, DOC, biota) if in equilibrium with each other. Differences in concentration-capacity ratios will be the driver for diffusive transport and partition-based uptake by organisms no matter it is from water, sediment or food.

3 Active biota monitoring and passive sampling

In the coastal area of the Netherlands monitoring by passive sampling has been applied in parallel to a mussel watch program since 2001 (SMEDES et al. 2007). Mussels and samplers are deployed for 6 weeks in autumn and winter periods. The C_w values derived from passive sampling show good relations with lipid-based concentration (C_L) in mussel tissue (Figure 1). Using these C_w and C_L to estimate bioaccumulation factors (BAF) gives results that show an excellent relation to the K_{ow} (Figure 2).

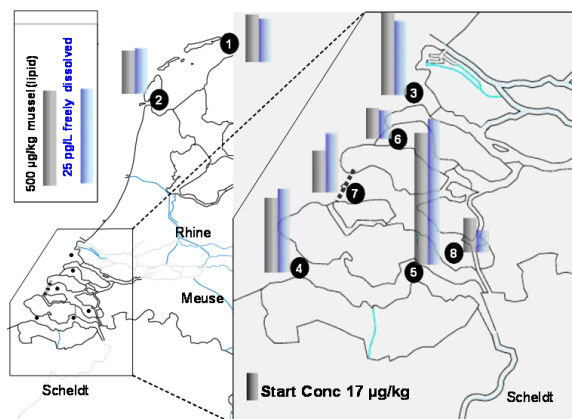


Figure 1:
Lipid-based concentrations (C_L) of PCB153 in mussels compared to C_w derived from passive sampling.

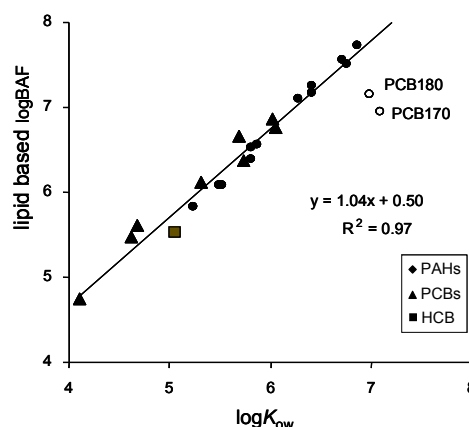


Figure 2:
Averaged (5 year) lipid-based BAF values (C_L/C_w) for mussels deployed in parallel with passive samplers.

This indicates that it may be possible to predict concentrations in organism from passive sampling provided a reliable BAF (or bio-concentration factor - BCF) is available. In the example in Figures 1 and 2 the mussels were collected from the same station, of the same size and exposed under equal marine conditions. For monitoring in a wider area including different water types keeping all conditions similar for the organism is not feasible and a BAF or

BCF will not be a constant (MOERMOND & VERBRUGGEN 2013). This does not degrade passive sampling as a monitoring technique but more the use of biota. Different species, sizes, sex will all have different concentrations but in a pollution gradient all will indicate the same concentration change and so will passive sampling.

4 Abiotic lipid-based concentration

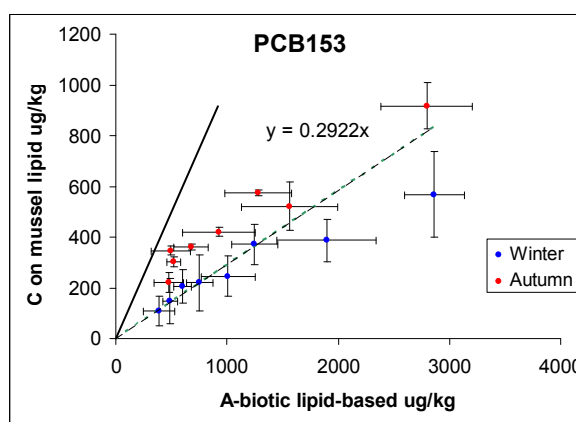
Except for predicting biota concentrations by combining literature BAF and C_w derived from passive sampling as discussed above, analog to Eq. 1, results from passive sampling can also be converted to a lipid basis using the sampler-lipid partition coefficient ($K_{p,L}$) (MAENPAA et al. 2011):

$$K_{p,L} = \frac{C_p}{C_L} = \frac{S_p}{S_L} \quad \text{Equation 2}$$

Values for $K_{p,L}$ can be accurately measured (JAHNKE et al. 2008) and, provided the sampler attains equilibrium, the analytical uncertainty in the resulting abiotic lipid-based concentration is very low. Note that such abiotic lipid-based concentration only reflects the concentration in the biota lipid if the organism in concern would be in equilibrium with its surrounding environment and the lipid in the organism would be the same as the model lipid used to determine the $K_{p,L}$.

Figure 3:

Measured lipid-based concentrations of PCB153 plotted versus A-biotic lipid-based concentrations derived from passive sampling. Data from 8 coastal stations in The Netherlands. Error bars show the variability in time.



All kinds of conditions that cannot be met as biota is, and behaves, too variable and concentrations depend on size, age, sex, physiological conditions and season. Actually monitoring with passive sampling may be more stable than bio-monitoring and allows better spatial and trend assessment. Further such an abiotic lipid-based concentration would also be a more solid parameter for compliance checking because it is not influenced by the selection of species used. Figure 3 shows the relation between estimated abiotic and measured lipid-based concentrations for mussels for 8 different coastal stations. There is no 1:1 relation found but that may also not be expected as the lipid in mussels is not comparable to the model lipid the $K_{p,L}$ is valid for.

5 Summary

It is not feasible to perform biomonitoring using the same species everywhere in European water bodies or sometimes not even in a single catchment. In addition to species, concentrations depend on size, age, sex, physiological conditions and season. Passive sampling does not suffer from most of these shortcomings as is summarised in Table 1. Passive sampling can be a good alternative for biota monitoring. It should be encouraged to include passive sampling in present bio monitoring to collect parallel data and gain experience. Implementation should go with parallel research to improve robustness and (inter)laboratory determination of calibration parameters.

Table 1

Comparison of different approaches to obtain lipid-based concentrations for hydrophobic contaminants

	Classical biomonitoring	Passive sampling in water	
	Calculate C_L C_{org}/f_L	Transfer to lipid basis $C_W \times BCF$ or $C_W \times BAF$	Transfer to model lipid basis $eqC_P / K_{P,L}$
Availability	Not always	Good	
Animal welfare	Not really	Yes	
Stationary	No guarantees	Yes	
Immortal	No	Yes	
Equal for species, age, sex, size	No	(No)	Yes
Independent of stress?	No	Yes	
Proxy for exposure (chemical activity)	More or less, not for lean Yes	(Yes)	Yes
Includes compounds that metabolize?	No	No	Yes
EQS available?	Yes	Yes	Yes?

Literature

- JAHNKE, A., M. S. MCLACHLAN, P. MAYER (2008): Equilibrium sampling: Partitioning of organochlorine compounds from lipids into polydimethylsiloxane. *Chemosphere*. 73(10): 1575-1581.
- MAENPAA, K., M. T. LEPPANEN, F. REICHENBERG, K. FIGUEIREDO, P. MAYER (2011): Equilibrium sampling of persistent and bioaccumulative compounds in soil and sediment: Comparison of two approaches to determine equilibrium partitioning concentrations in lipids. *Environ Sci Technol*. 45: 1041-1047.
- MAYER, P., J. TOLLS, J. L. M. HERMENS, D. MACKAY (2003): Equilibrium sampling devices. *Environ Sci Technol*. 37: 185A-191A.

- MOERMOND, C. T. A., E. M. VERBRUGGEN (2013): An evaluation of bioaccumulation data for hexachlorobenzene to derive water quality standards according to the EU-WFD methodology. *Integr Environ Assess Manag*. 9: 87-97.
- OSPAR Commission (1999): JAMP guidelines for monitoring contaminants in biota (agreement 1999-2) ed 2010. *OSPAR Monitoring Guidelines*; www.ospar.org.
- REICHENBERG, F., P. MAYER (2006): Two complementary sides of bioavailability: Accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. *Environ Toxicol Chem*. 25: 1239-1245.
- RUSINA, T. P., F. SMEDES, M. KOBLIZKOVA, J. KLANOVA (2010): Calibration of silicone rubber passive samplers: Experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties. *Environ Sci Technol*. 44: 362-367.
- SMEDES, F., R. GREENWOOD, G. A. MILLS, B. VRANA (2007): Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. In: *Passive sampling techniques in environmental monitoring*. Amsterdam: Elsevier; 407-448.



Kontakt:

Foppe Smedes

(I)

Deltares

PO. Box 85467

3508 AL Utrecht

The Netherlands

Tel.: +31 (0)88 335 7790

Fax: +31 (0)30 256 4855

E-Mail: foppe.smedes@deltares.nl

(II)

Masaryk University,

Facultie of Sciences

Research Centre for Toxic Com-

pounds in the Environment

Kamenice 753/5, pavilion A29

625 00 Brno

Czech Republic

Tel.: +420 549 493 097

Fax.: + 420 549 49 2840

E-Mail: smedes@recetox.muni.cz

Work record

1975-1983

University of Amsterdam:

Here, Foppe performed research on HPLC development of environmental and clinical analytical methods.

1983-1986

Delft Hydraulic Laboratory:

Environmental research on fate of contaminants.

1986-2008

Ministry of Transport and Public Works; Rijkswaterstaat; National Institute for Coastal and Marine Management (RIKZ):

Subsequently, section leader and head of laboratory for micro pollutants. From 1992 senior environmental researcher solving issues like lipid analysis (QUASH, QUASIMEME), grain size correction methods for contaminant contents in sediment (OSPAR, ICES-WGMS). From 2000 and onwards he was active in development and introduction of passive sampling of water and sediment.

2008 and further

Deltares, Utrecht and from 2011 part-time at Masaryk University:

In both places Foppe acts as senior researcher being a focal point for passive sampling methods; development, calibrations and applications. In addition, he is active in NORMAN concerning the use of passive sampling in regulatory monitoring and detection of emerging compounds.

Neue biomimetische Sammelphasen für die Wasser- und Abwasseruntersuchung

Albrecht Paschke, Carina Wurziger, Heiko Retzbach, Julia Beulig
und Gerrit Schüürmann

1 Einleitung

Regulatorische Entwicklungen (EG-WRRL, OSPAR, HELCOM, ...) geben Anlass zu verstärkter wirkungsbezogener Abwasseruntersuchung. Ein Problem sind organische Spurenstoffe, die über das Abwasser in den natürlichen Wasserkreislauf gelangen (GARTISER 1999; SCHWARZENBACH et al. 2006). Vor allem hydrophobere Xenobiotika können in erheblichem Umfang bioakkumuliert werden, damit die interne Exposition von aquatischen Organismen erhöhen und potenziell toxische Effekte bewirken. Deshalb hat eine Expertengruppe aus Behördenvertretern, Industrievertretern und Wissenschaftlern im Rahmen des Meeresschutzabkommens OSPAR (Oslo-Paris-Kommission) von 1999 bis 2007 die Möglichkeiten für den Einsatz wirkungsbezogener Abwasseruntersuchungen („Whole Effluent Assessment“, WEA) geprüft, ein WEA-Konzept ausgearbeitet und in der Praxis getestet (GARTISER et al. 2007). Hinsichtlich der akuten und chronischen Ökotoxizität sind – wie bei der Bewertung von Chemikalien – mehrere trophische Ebenen zu berücksichtigen, also Bakterien, Algen, Crustaceen oder Fische. Im WEA-Leitfaden (OSPAR 2007) ist ein „Werkzeugkasten“ geeigneter Methoden aufgelistet, die allesamt auf genormten (OECD, ISO, DIN) Verfahren beruhen.

Für die Bestimmung der potenziellen Bioakkumulation wurde eine lösungsmittelfreie Festphasen-Mikroextraktionsmethode vorgeschlagen. Das sog. SPME-Verfahren (SPME für „Solid-Phase MicroExtraction“) wird mit kommerziell von der Fa. Supleco erhältlichen Polydimethylsiloxan (PDMS)-beschichteten Quarzglasfasern durchgeführt. Die Sammelphase stellt ein Modell für einen Organismus in der zu untersuchenden Abwasserprobe dar (LESLIE et al. 2002), für den sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Wasser- und Feststoffphase einstellt. Nach 24-stündiger Extraktion der Abwasser- bzw. Wasserprobe (250 mL) werden die aufkonzentrierten/sorbierten Stoffe im Gaschromatographen mit einem Flammenionisationsdetektor summarisch erfasst, auf die Referenzsubstanz 2,3-Dimethylnaphthalin (DMN) bezogen und als mmol/L DMN-Äquivalente angegeben. Die Referenzsubstanz DMN wurde ausgewählt, da der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log K_{ow} = 4,4$) diese Substanz als typischen Vertreter potenziell bioakkumulierender Substanzen ausweist. Als Beitrag zum OSPAR-Arbeitsprogramm wurde 2005-2006 eine internationale Vergleichsstudie zu diesem SPME-Verfahren gefördert, in der auch eine Bewertungsskala für den neuen Summenparameter PBS (für „Potenziell Bioakkumulierende Stoffe“) aufgestellt wurde (LESLIE 2006, vgl. auch GARTISER et al. 2009). Weitere Versuchsreihen am UFZ in Leipzig bestätigten die praktischen Vorteile des SPME-Verfahrens und die Plausibilität der damit erhaltenen PBS-Werte.

Allerdings sind die verwendeten SPME-Fasern recht fragil, teuer und nach der Anreicherung nur sehr begrenzt lagerfähig (< 24 h). Die kombinierte Aufgabe von Fasern und Flüssigproben im gleichen GC-Injektor erfordert zudem periodischen Umbau (Linerwechsel). Deshalb haben wir nach alternativen Sammelphasen gesucht, die für die biomimetische Extraktion gleichfalls geeignet, aber preiswerter, besser lagerfähig und eventuell mit geringerem Aufwand zu analysieren sind.

2 Versuche mit neuen biomimetischen Sammelphasen

2.1 Polymerbeschichtete Glasrührer

Zum Einsatz kamen glasummantelte Magnetrührer der Fa. Gerstel (Mülheim a. d. Ruhr), die zusätzlich mit reinem PDMS oder mit Polyacrylat (PA) beschichtet sind (vermarktet als „Twister“). Ihre Nutzung in der analytischen Probenvorbereitung ist unter dem Namen Stir-Bar Sorptive Extraktion (SBSE) bekannt (DAVID & SANDRA 2007). Wir testeten synthetische Wasserproben (500 mL), die entweder mit einem lipophilen Schadstoffgemisch ($\log K_{ow}$ von 3,3 bis 5,66; 6 PAKs, 5 Chlorbenzole, Lindan, 3 PCBs;) oder einem hydrophilen Schadstoffgemisch ($\log K_{ow}$ von 1,6 bis 4,0; 3 Chlorphenole, 6 Chlor- und Nitroaromaten, 2 Triazine, 2 aromatische Ester/Ether) dotiert waren (pro Substanz 10 µg/L bzw. 100µg/L). Für die Thermodesorption der Twister und die Kaltaufgabe der akkumulierten Substanzen auf die GC-Säule wurde das Gerstel-Injektionssystem (TDU-KAS) optimiert. Die GC-Bedingungen (Kapillarsäule, Trägergasvordruck, Temperaturprogramm des GC-Ofens) wurden von der SPME-Prozedur übernommen. Es wurde aber mit einem massenselektiven Detektor (MSD) gearbeitet.

Bei den Versuchen mit dem PDMS-beschichteten Twister ergab sich für die hydrophobe Schadstoffmischung eine zu hohe Abreicherung der Stoffe in den Wasserproben, d. h. ein wesentliches Kriterium für die biomimetische Extraktion wurde verletzt. Die PA-beschichteten Twister zeigten ein zu starkes „Bluten“ der Sorbentphase aufgrund ihrer geringeren thermischen Stabilität, was ein hohes Hintergrundsignal im MSD verursachte und damit die PBS-Bestimmung (Integration über ein großes Retentionszeitfenster im Chromatogramm) in Frage stellte.

2.2 Polymerstücke (Silikonkautschuk, Polyethersulfon)

Eigene Vorarbeiten (VAN PINXTEREN et al. 2010) und neue Untersuchungen (PRIETO et al. 2012) zeigten die prinzipielle Eignung von Polymerphasen, die preiswert als Meterware erhältlich und nach Vorreinigung (analog zum Twister) zur Mikroextraktion von Wasserproben einsetzbar sind. Nach Vorversuchen zur Ermittlung des Sorptionsvermögens für ausgewählte Analyten schlossen wir Kevlar und Polypropylen als weniger geeignet von den weiteren Versuchen aus. Abbildung 1 zeigt die prinzipielle Struktur der beiden Polymere, die wir für die PBS-Bestimmung testeten. Zusätzlich zu den beiden o. g. Schadstoffmischungen wurden Versuche mit einer dritten Mischung durchgeführt, die einen sehr breiten $\log K_{ow}$ -Bereich von 0,1 bis 7,6 abdeckt und vor allem Pestizide sowie einige aufkommende Gewässerschadstoffe (wie Coffein, DEHP, Triclosan, und Estradiol) enthielt (Dotierung pro Substanz 100 µg/L). Abbildung 2 gibt eine Übersicht zum Ablauf der PBS-Bestimmung mit den Polymerstücken. Bei allen Versuchen wurden die Testlösungen über 24 h zu weniger als 5 % abgereichert.

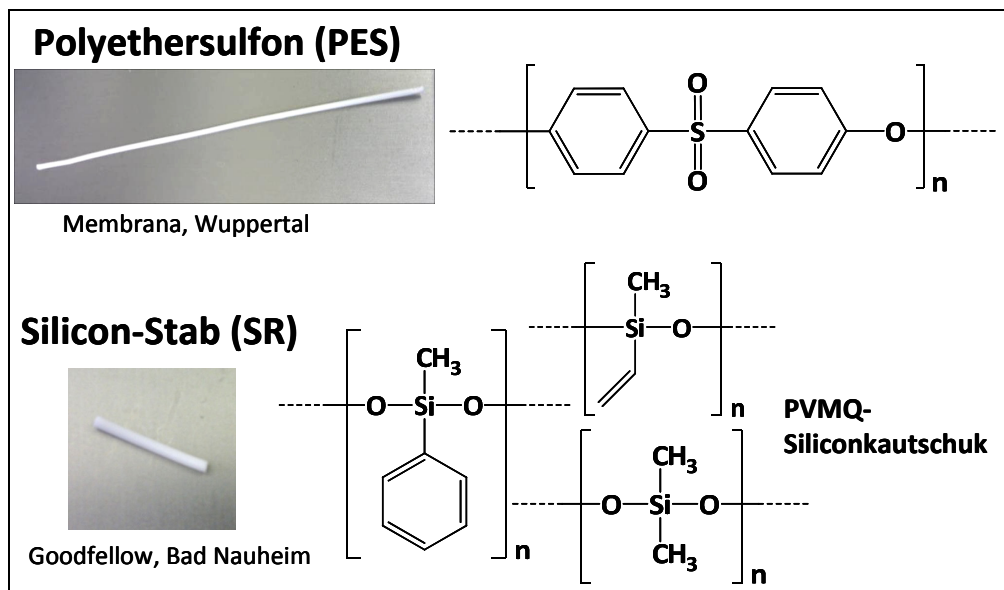


Abb. 1: Getestete Polymerphasen für die PBS-Bestimmung in Wasserproben

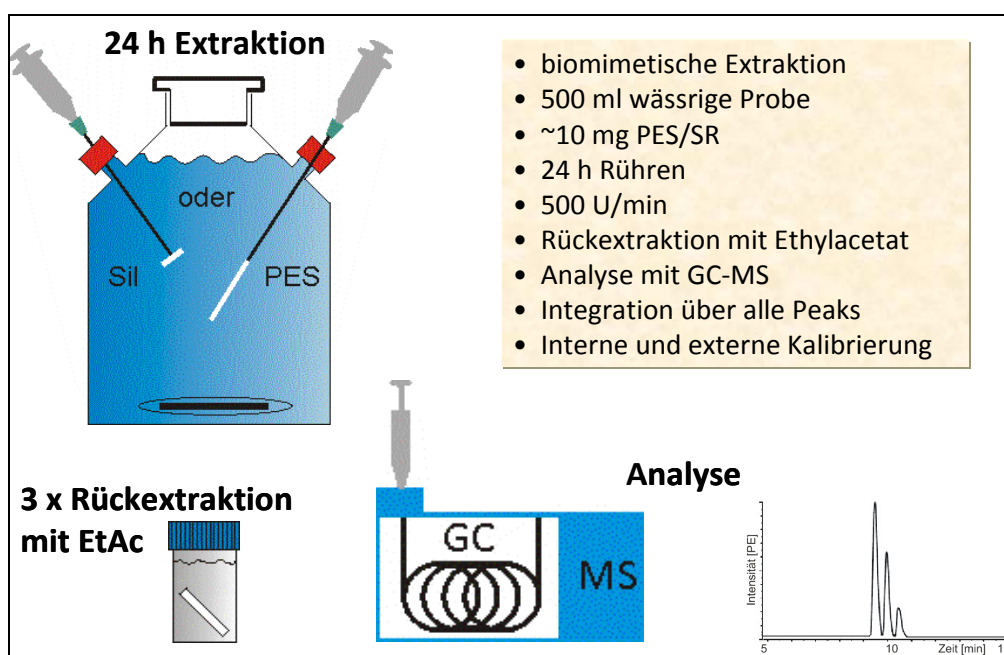


Abb. 2: Übersicht zur PBS-Bestimmung mit Polymerstücken (Kriterium für biomimetische Extraktion: Konzentration der zudosierten Testsubstanzen nach 24 h ≥ 95 % der Ausgangskonzentration; Kalibrierung mit DMN)

Die ermittelten PBS-Werte der synthetischen Schadstofflösungen lassen folgende Schlüsse zu: Der lipophile Schadstoffmix wird von beiden Polymermaterialien gleich gut gesammelt (vergleichbare PBS-Werte). Beim hydrophilen Schadstoffmix ergibt sich mit PES ein fünfmal höherer PBS-Wert. Für den „Pestizidmix“ zeigen sich um ein Drittel höhere PBS-Werte mit Silikonkautschuk. Erste Tests mit Realproben (Abwasser aus dem Klärwerk Halle und Flusswasser aus der Saale vor der Abwassereinleitung) erbrachten für beide Polymermaterialien vergleichbare (und niedrige) PBS-Werte.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Der PDMS-beschichtete Twister ist zwar rationell bezüglich Lagerung, Thermodesorption und Analyse, aber bei kleinen Probevolumina nicht für die biomimetische Extraktion geeignet. Für die Verwendung größerer Probevolumina sind weitere Versuche erforderlich, um abzuklären, ob man eine reproduzierbare SBSE unter wenig effektiven Rührbedingungen durchführen kann. Der PA-beschichtete Twister ist in der getesteten Form nicht für die PBS-Bestimmung einsetzbar.

Polyethersulfon- und Silikonkautschuk-Stücke haben Entwicklungspotenzial für die PBS-Bestimmung. Vorteile sind ihr niedriger Stückpreis (einige Cent), die Lagerfähigkeit (bei -20°C über Wochen/Monate) sowie, dass keine spezielle Thermodesorptionseinheit zum GC-MS-System benötigt wird. Nachteilig ist allerdings der zusätzliche Arbeitsaufwand für die Lösungsmittelrückextraktion der Polymerstücke und die Aufkonzentrierung der Extrakte vor der Analyse.

Für eine breite Anwendung der Silikon- und/oder PES-Stücke bei PBS-Bestimmung in Wasser- und Abwasserproben bedarf es noch vieler praktischer Untersuchungen, zum einen um die Gleichwertigkeit mit dem SPME-Verfahren zu zeigen, zum anderen um eine praxistaugliche PBS-Bewertungsskala zu ermitteln.

Danksagung

Wir danken Uwe Schröter (UFZ Leipzig) für die technische Unterstützung bei den analytischen Arbeiten, Dr. Stefan Gartiser und Dr. Christoph Hafner (Hydrotox GmbH, Freiburg) für die langjährige Kooperation im Zusammenhang mit der Nutzung des PBS-Parameters im WEA-Konzept, Dr. Eike Kleine-Benne (GERSTEL GmbH & Co. KG, Mülheim an der Ruhr) für die Zurverfügungstellung von Prototypen des seinerzeit in der Entwicklung befindlichen PA-Twisters und Dr. Monika Möder (UFZ Leipzig) für die Überlassung von PES-Material.

Literatur

- DAVID F., P. SANDRA (2007): Stir bar sorptive extraction for trace analysis. *J. Chromatogr. A* **1152**: 54-69.
- GARTISER, S. (1999): Abschätzung des Beitrages kommunaler Kläranlagen an Schadstoffkonzentrationen in Oberflächengewässern. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* **11**: 157 - 162.
- GARTISER, S, C. HAFNER, S. OEKING, A. PASCHKE, G. MAUE (2007): Einsatz wirkungsbezogener Methoden zur Bewertung und Kontrolle von Industrieabwässern im Rahmen von OSPAR-Aktivitäten, *KA – Abwasser, Abfall*, **54**: 1146-1155.
- GARTISER, S, C. HAFNER, S. OEKING, A. PASCHKE (2009): Results of a “Whole Effluent Assessment” study from different industrial sectors in Germany according to OSPAR’s WEA strategy. *J. Environ. Monit.*, **11**: 359-369.

LESLIE, H. A., T. L. TER LAAK, F. J. M. BUSSE, M. H. S., KRAAK, J. L. M. HERMENS (2002): Bioconcentration of organic chemicals: Is a solid-phase microextraction fiber a good surrogate for biota. *Environ Sci. Toxicol.* **36**: 5399-5404.

LESLIE, H. A. (2006): SPME as a tool in WEA – CONCAWE Contribution to OSPAR Demonstration Project 2005-2006 – Final Report on Measuring Potentially Bioaccumulative Substances in Effluents: Interlaboratory Study workshop and Review, Report No. C020/06, CONCAWE, Brussels, Belgium & RIVO-Netherlands Institute of Fisheries Research, Ymuiden, NL.

OSPAR Hazardous Substances Committee (2007), OSPAR's practical Guidance Document on Whole Effluent Assessment. OSPAR. Intersessional Expert Group on Whole Effluent Assessment (WEA), OSPAR Hazardous Substances Series 316, 33 pages.

PASCHKE, A. (2004): Biomimetika – Aktuelle Trends bei der Abschätzung der passiven Schadstoffaufnahme in Lebewesen, Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der GDCh, 2004 (2), 9-1.

PRIETO A., R. RODIL, J. B. QUINTANA, I. RODRÍGUEZ, R. CELA, M. MÖDER (2012): Evaluation of low-cost disposable polymeric materials for sorptive extraction of organic pollutants in water samples. *Anal. Chim. Acta* **716**: 119-127.

SCHWARZENBACH, R. P., B. I. ESCHER, K. FENNER, T. B. HOFSTETTER, C. A. JOHNSON, U. VON GUNTEN, B. WEHRLI (2006): The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science* **313**: 1072-1077.

VAN PINXTEREN, M., A. PASCHKE, P. POPP (2010): Silicone rod and silicone tube sorptive extraction. *J. Chromatogr. A*, **1217**: 2589-2598.



Kontakt:

Dr. Albrecht Paschke

Department Ökologische Chemie
Helmholtz-Zentrum für Umwelt-
Forschung - UFZ
Permoserstraße 15
04318 Leipzig
Tel.: 0341/ 2351 508
Fax: 0341/ 2351 765
E-Mail: albrecht.paschke@ufz.de

1976-1981

Chemiestudium an der TH Leuna-Merseburg

1981-1991

Forschungsstudent & wiss. Assistent am Inst. für Physikalische Chemie der TH Leuna-Merseburg
(1986 Promotion zum Dr. rer. nat.)

seit 1992

Wiss. Mitarbeiter am UFZ -Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung in Leipzig

Forschungsschwerpunkte:

- Physikochemische Messverfahren zur Bestimmung der Gleichgewichts- und Transporteigenschaften organischer Umweltchemikalien
- Elutionsverfahren zur Charakterisierung der Schadstoffmobilisierung aus festen Matrices (Böden/Sedimente/Reststoffe)
- Passivsammler zur zeitintegrierten Erfassung von organischen Schadstoffen in Luft, Wasser und Sedimenten

Labormethoden zur Bestimmung der Anreicherung von Metallen und Metalloiden

Lars Düster, Annekatriin Schmukat, Dennis Ecker, Christoph Heil,
Harald Schmid und Björn Meermann

1 Einleitung

Die Anreicherung von Metallen (z. B. Cu, Hg oder Zn) und Metalloiden (z. B. As, Ge oder Sb) in Biota ist abhängig von deren Verfügbarkeit und somit von deren Spezierung. Abbildung 1 fasst die relevanten Definitionen zu Spezierung und Fraktionierung zusammen.

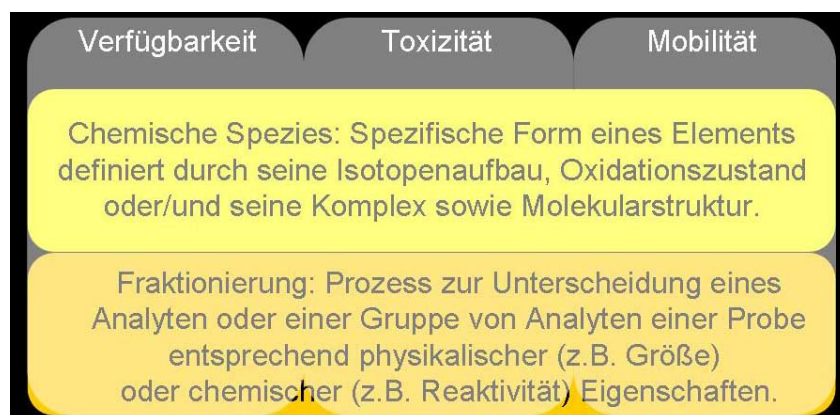


Abb. 1: Frei übersetzte und gekürzte IUPAC-Definitionen für chemische Spezies und Fraktionierung (TEMPLETON et al. 2000).

2 Speziierung und Fraktionierung

In den Bereich der Speziierung fallen demnach z. B. Fingerprintmethoden mittels Isotopenverhältnisanalyse stabiler Isotope (z. B. Herkunftsbestimmung), die unterschiedliche Toxizität von Arsen entsprechend der Oxidationsstufe ($\text{As}^{3+} > \text{As}^{5+}$; z. B. Black Foot Disease, Bangladesh) oder die Methylierung von Quecksilber in der Umwelt und die damit verbundene Änderung der Molekularstruktur und damit verbundene Änderung der Verfügbarkeit metallorganischer Verbindungen.

Je nach Fragestellung und Information, die erhalten werden soll, ist es in manchen Fällen sinnvoller, verschiedene Elementspezies mit gemeinsamen Eigenschaften in Gruppen zusammenzufassen. Eine Trennung von Fraktionen wird als Fraktionierung bezeichnet. Fraktionierung

gen sind, entsprechend der IUPAC-Definition, Prozess-bezogen. So ist die gängige Filtration von Wasserproben $< 0,45 \mu\text{m}$ genauso eine Fraktionierungsmethode (hier wird in zwei Fraktionen getrennt), wie die im weiteren Verlauf vorgestellte Asymmetrische Fluss-Feldfluss-fraktionierung (AF4); auch die Abschätzung der Reaktivität unter Einsatz von Ionentauschern und Gelen (z. B. Diffuse Gradienten in Thinfilms (DGT)) fällt hierunter. Im Rahmen der derzeitigen wissenschaftlichen und regulatorischen Diskussion (EG-Wasserrahmenrichtlinie) werden Bioligandenmodelle (BLM, Abb. 2) und die Modellierung der Speziation, als eine Option gesehen, die akute Toxizität von Metall(oid)en im Süßwasser abzubilden.

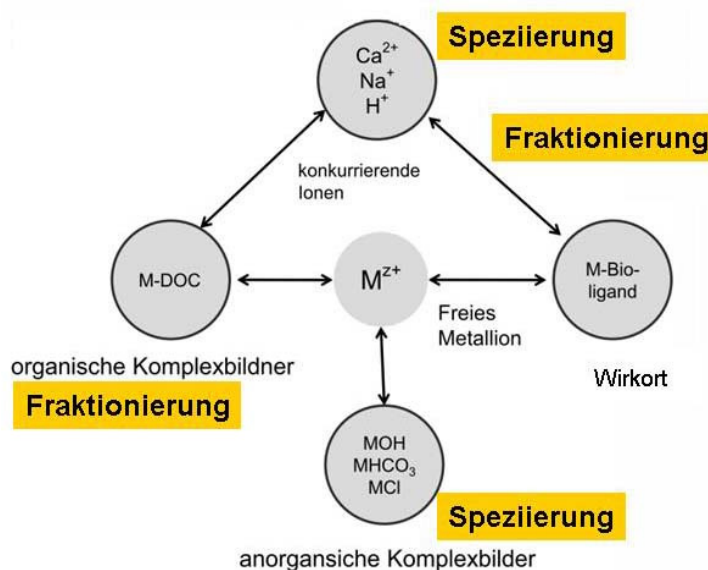


Abb. 2: Grundlegendes Konzept BLM. Bioliganden „konkurrieren“ mit anderen Faktoren/Prozessen im Oberflächenwasser um freie Metallionen. Abbildung nach (AHLF & HEISE 2001) angepasst.

Verwiesen sei hier auch auf das Dokument zur Umsetzungsstrategie, in dem direkt Fraktionierungskonzepte zur Bestimmung der Bioverfügbarkeit angesprochen werden (*Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) Technical Report - 2011 – 055, S. 108, 5.3.2 Assessing the bioavailable fraction* „For metals, several methods for measuring bioavailability are under development such as e.g. “Diffusive Gradients in Thin-films” (DGT) (CORNU & DENAIX 2006), “Sediment or Fauna Incubation Experiment” (SOFIE) (DUESTER et al. 2008), and “Simultaneously Extracted Metals – Acid Volatile Sulphides” (SEM-AVS).“). Momentan liegen BLM für z. B. Cu, Ni und Zn vor (VERSCHOOR et al. 2011) vor. Für weitere Metall(oid)e stellt sich die Frage, ob die Ableitung von BLM unter Vernachlässigung der Beantwortung von Fragen zur Speziation und kolloidalen/Nano-Fraktionierung sinnvoll ist. Im Folgenden werden kurz Methoden und damit verbunden Herausforderungen bei der Gesamtgehaltsbestimmung von Organismen und Fraktionierungsmethoden anhand von Beispielen vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Analyse mittels induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS).

3 Einzelorganismus-Analytik

3.1 Standardverfahren Mikrowellen assistierter Druckaufschluss

Das Standardverfahren für die Gesamtgehaltbestimmung von Organismen ist der Mikrowellen assistierte Druckaufschluss. Vor dem Aufschluss müssen die Organismen gemahlen und getrocknet werden. Für das Mahlen bieten sich Kryomøhlen und für das Trocknen Gefrier-trocknungsgeräte an. Abbildung 3 zeigt ein Ablaufschema für die Analyse von Muscheln. Dabei muss zwischen Analysen des ganzen Tieres (z. B. Deponierung von biologischem Ma-terial aus Schleusen) und Analysen zur Bestimmung von Gesamtgehalten im Weichkörper der Tiere unterschieden werden.

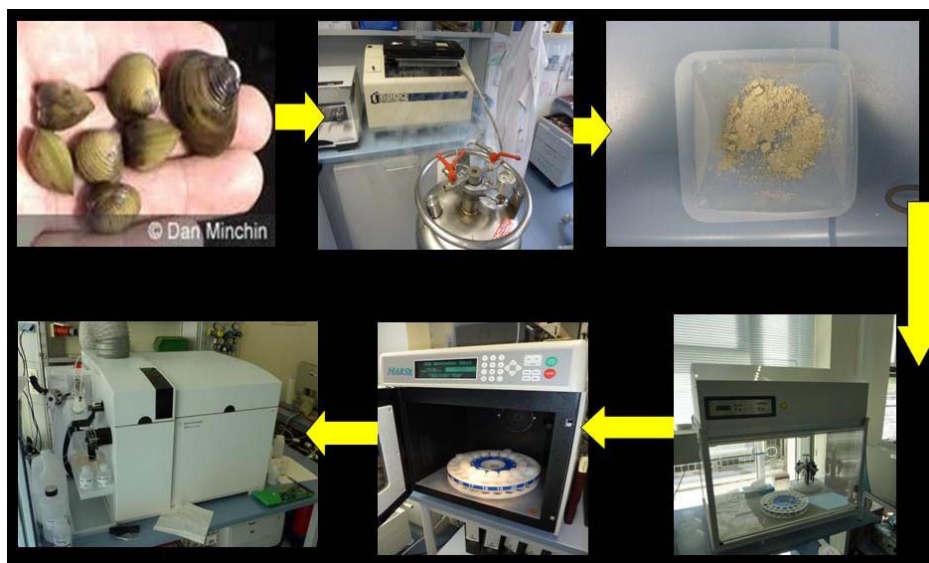


Abb. 3: Probenvorbereitung von *Corbicula* → Kryomahlen → Gefriertrocknen → Einwiegen und mit Säure versetzen → Druckaufschluss und Analyse mittels ICP-MS.

Limitationen bestehen in diesem Verfahren unter anderem in zwei Bereichen: Zum einen ist die Probenvorbereitung recht zeitaufwendig und im Hinblick auf zum Teil sehr kleine Einzelorganismen schwierig, zum anderen stehen häufig keine geeigneten zertifizierten Referenzmaterialien zur Methodenvalidierung zur Verfügung. Die quantitative Einzelorganismen-Analyse von Wasserflöhen (*Daphnia magna*) aus ökotoxikologischen Untersuchungen mit Titandioxid-Nanopartikeln ist hierfür ein gutes Beispiel, da hier weder ein passendes Organismen-bezogenes, noch ein Analyt-bezogenes Referenzmaterial existiert und zusätzlich das Trockengewicht der Daphnien sehr gering ist. Für solche analytischen Herausforderungen müssen Alternativen gewählt werden.

3.2 Direktes Verfahren mittels ETV-ICP-MS

Eine mögliche Alternative, mit welcher kleinste Probenmengen direkt analysiert werden können, ist die Kopplung elektrophoretische Vaporisierung (ETV) zur ICP-MS. Dabei wird die Probe in einem Graphitofen sehr schnell auf ~ 2000°C erhitzt. Der mit Argon und einem Reaktionsgas durchströmte Ofen wird über einen Teflonschlauch mit der Plasmafackel des ICP-MS verbunden. Dort werden die Analyten im trockenen Aerosol aus dem Ofen atomisiert und

ionisiert. Vorteil dieser Methode ist eine sehr geringe Verdünnung der Probe, in Kombination mit einer hohen Nachweisstärke. Neben der Trocknung der Probe im Graphitboot, aus welchem vaporisiert wird, und der Zugabe eines geeigneten internen Standards sind keine weiteren Probenvorbereitungen notwendig (DUESTER et al. 2011). Ein Problem bleibt jedoch nach wie vor und noch ausgeprägter als im zuvor beschriebenen Verfahren bestehen: der Mangel an geeigneten Referenzmaterialien, da in der Anwendung ETV-ICP-MS zusätzlich ein hoher Anspruch an die Homogenität des Materials besteht.

4 Fraktionierung

4.1 Fraktionierung und Quantifizierung wässriger, suspendierter metall(oid)er Partikel ($< 1 \mu\text{m}$) mittels AF4/ICP-MS Kopplung

Fraktionen $< 100 \text{ nm}$ zeigen zum Teil ein deutliches Anreicherungspotenzial in aquatischen Organismen. Um eine Aussage darüber treffen zu können, ob Materialien im Größenbereich $< 100 \text{ nm}$ vorliegen und wenn ja, in welcher Größenverteilung, kommt seit einigen Jahren verstärkt das instrumentell analytische Trennverfahren der AF4 zum Einsatz. Das Trennsystem besteht aus einem Trennkanal, dessen Boden aus einer Ultrafiltrationsmembran sowie einer Fritte besteht (Abb. 4), einer Pumpe sowie einer Reihe von Ventilen, die der Regelung von Detektorfluss und tangentialen Fluss dienen. Als Laufmittel kommen meist wässrige Salzlösungen zum Einsatz.

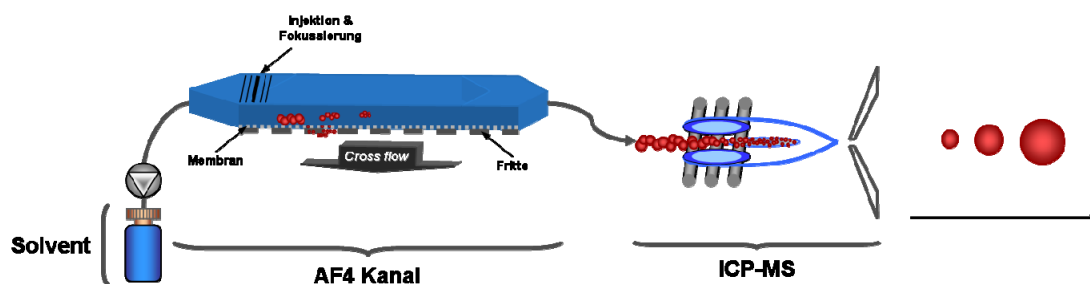


Abb. 4: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der Kopplung von AF4 und ICP-MS zur Fraktionierung von Nanopartikeln und Kolloiden.

Durch Variation des Flussverhältnisses zwischen Kanalfloss und tangential hierzu gerichteten „Cross-flow“ werden die zu trennenden Partikelfraktionen unterschiedlich nah an die Membran gedrückt. Partikel mit kleinerem hydrodynamischen Radius bewegen sich dabei weiter von der Membranoberfläche entfernt in einem Bereich des laminaren Kanalflossprofils, der eine höhere Geschwindigkeit aufweist. Sie erreichen den angeschlossenen Detektor schneller als große Partikel.

Zwei entscheidende Vorteile der AF4 gegenüber anderen Trenntechniken liegen zum einen darin, dass wässrige Laufmittel zum Einsatz kommen (vorteilhaft bei der Kopplung zur anorganischen Massenspektrometrie) und zum anderen im Fehlen einer stationären Phase (Partikel-Phaseinteraktionen treten nicht auf). Es kann nach Kalibrierung des Trennkanals aus der Elutionszeit der jeweiligen Fraktion direkt eine Größeninformation erhalten werden.

Als Detektor bietet sich bei Metall(oid)partikeln die ICP-MS an – die ICP-MS liefert dabei eine elementspezifische, quantitative Information, einen speziesunabhängigen Response sowie eine hohe (für Umweltproben erforderliche) Nachweisstärke. Zur Quantifizierung notwendige Nanopartikelstandards sind bisher nicht verfügbar; die ICP-MS Detektion erlaubt als weiteren Vorteil jedoch die Ermittlung von Isotopenverhältnissen; somit lässt sich (als ein mögliches Verfahren) für Elemente die über mindestens zwei stabile Isotope verfügen (z. B. Silber) das Verfahren der Spezies-unspezifischen (on-line) Isotopenverdünnungsanalyse anwenden – eine Quantifizierung der Größenfraktionen kann hierüber realisiert werden.

4.2 DGT in Langzeitversuchen – Fraktionierung und Bauprodukte

DGT-Einheiten können nicht nur als Sammler zur Abschätzung des bioverfügbaren Metall(oid)anteils verwendet werden, sie können auch helfen, das Langzeitverhalten von Baumaterialien im Wasser zu untersuchen. Langzeitversuche werden meist als dynamische Auslaugversuche durchgeführt, wobei der Eluent nach unterschiedlichen Zeiträumen erneuert wird, um eine Gleichgewichtseinstellung in der Lösung zu verhindern (z. B. CEN/TC 351/WG 1 N 179, 2012). Dieser Austausch führt zu abrupten Änderungen der Bedingungen im System. Dies kann durch den Einsatz von DGT-Einheiten verhindert werden. DGT ist eine *in situ* Methode zur quantitativen Untersuchung ionischer Spezies von Metall(oid)en in den Umweltkompartimenten Wasser, Sediment und Boden. Die Metall(oid)e diffundieren von der Lösung durch ein Diffusionsgel zu einem Anreicherungsgel, wo sie gebunden werden (ZHANG & DAVISON 1995). Da die Geschwindigkeit der Anreicherung durch die Diffusionskonstante des Gels bestimmt wird, findet nur eine langsame Verarmung der Metall(oid)e in der Lösung statt. Es ist somit möglich, statische Langzeitversuche (ohne Austausch des Eluents) durchzuführen, jedoch ohne eine signifikante Veränderung der Zusammensetzung des Eluates (SCHMUKAT et al. 2013). Die Leistungsfähigkeit der DGT-Methode soll im Folgenden anhand von Ergebnissen zu Auslaugversuchen von Kupferschlacke (einem weit verbreiteten Wasserbaumaterial) aufgezeigt werden. Die Auslaugversuche wurden über einen Zeitraum von sechs Monaten durchgeführt. In Abb. 5 sind exemplarisch die Ergebnisse für Cu, Zn und As zusammengefasst. Die quantitative Analyse erfolgte auch hier mittels ICP-MS.

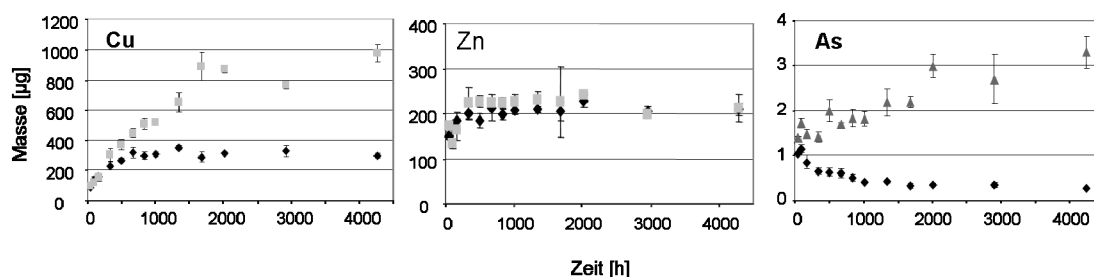


Abb. 5: Masse der Elemente ohne DGT (schwarz, nur Eluent) und mit DGT mit Chelex-Gel (hellgrau) und mit DGT mit Fe-Oxid-Gel (grau).

Die Verwendung der DGT-Einheiten ermöglicht folgende Aussagen: (i) Die Unterscheidung zwischen Gleichgewichtseinstellung und „Wash-Up Effekt“. Für Kupfer kommt es zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Eluent und Festphase (schwarze Punkte) mit Hilfe der

DGT erfolgt eine weitere Freisetzung (hellgraue Quadrate), wohingegen Zn (beide Versuche zeigen die gleichen freigesetzten Mengen) nur in den ersten sieben Tagen freigesetzt und eine oberflächliche Abwaschung sichtbar wird. (ii) Mineralphasenneubildung: Sorption vs. Freisetzung. Die Masse des Arsens im Eluenten nimmt nach den ersten zwei Tagen ab (schwarze Punkte), es kommt zur Sorption des freigesetzten Arsens an Eisenoxiden; mit den DGT-Versuchen kann zusätzlich gezeigt werden, dass zeitgleich zur Sorption eine kontinuierliche Freisetzung stattfindet und das Arsen hauptsächlich partikulär gebunden vorliegen muss.

Diese Vorgänge können in Langzeitversuchen mit Wechsel des Eluenten nicht untersucht werden, weshalb der Einsatz von DGT erheblich zum Verständnis der Freisetzungsprozesse beiträgt.

5 Zusammenfassung

Die analytischen Herausforderungen zur Untersuchung einer möglichen Anreicherung von Metall(oid)en in Organismen und deren Verfügbarkeit in verschiedenen Umweltkompartimenten sind nach wie vor groß. Eine Beantwortung dieser Fragestellungen ist untrennbar mit der Speziierungs- und Fraktionierungsanalytik verbunden. Neue methodische Möglichkeiten bedingen zudem das Überdenken etablierter Konzepte. Neben der Untersuchung der biologischen Verfügbarkeit konnte anhand erster Ergebnisse gezeigt werden, dass Fraktionierungsmethoden bei der Untersuchung von Freisetzungsmechanismen von Metall(oid)en aus Baumaterialien in die Wasserphase hilfreich sind.

6 Literatur

- AHLF, W., S. HEISE (2001): Incorporation of Metal Bioavailability into Regulatory Frameworks. UBA.
- CEN/TC 351/WG 1 N 179 (2012): Generic horizontal dynamic surface leaching test (DSLTT) for determination of surface dependent release of substances from monolithic or plate-like or sheet-like construction products. Under Drafting.
- CORNU, J. Y., L. DENAIX (2006): Prediction of zinc and cadmium phytoavailability within a contaminated agricultural site using DGT. *Environmental Chemistry* **3**(1): 61-64.
- DUESTER, L., D. RAKCHEEV et al. (2011): A robust, particle size independent, method for quantifying metal(loid oxide) nanoparticles and their agglomerates in complex environmental matrices by electrothermal vaporisation coupled to ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*: DOI:10.1039/C0JA00149J.
- DUESTER, L., J. P. M. VINK et al. (2008): Methylantimony and -arsenic species in sediment pore water tested with the sediment or fauna incubation experiment. *Environmental Science & Technology* **42**(16): 5866-5871.
- EC (2012): Guidance Document No. 28: Technical Guidance on the Preparation of an Inventory of Emissions, Discharges and Losses of Priority and Priority Hazardous Substances. European Communities.
- SCHMUKAT, A. et al. (2013): Determination of the long-term release of metal(loid)s from construction materials using DGTs. *Journal of Hazardous Materials*. submitted.

- TEMPLETON, D. M., F. ARIESE et al. (2000): Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry* **72**(8): 1453-1470.
- VERSCHOOR, A. J., J. P. M. VINK et al. (2011): Spatial and Temporal Variation of Watertype-Specific No-Effect Concentrations and Risks of Cu, Ni, and Zn. *Environmental Science & Technology* **45**(14): 6049-6056.
- ZHANG, H., W. DAVISON (1995): Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry* **67**, 3391-3400.



Kontakt:

Dr. Lars Duester

Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz
Tel.: 0261-1306-5275
Fax: 0261-1306-5363
E-Mail: duester@bafg.de

Jahrgang: 1973

Studium Umweltwissenschaften an der Universität
Duisburg-Essen

seit 2010

Wissenschaftlicher Angestellter der Bundesanstalt
für Gewässerkunde

Projektbearbeitung:

2010-laufend: Einfluss von Wasserbaumaterialien auf
die Gewässerchemie

2010-2013: KLIWAS-Projekt 3.05: Klimabedingte
Änderung der Lebensdauer und des
Umweltverhaltens von Wasserbaumate-
rialien in Seeschiffahrtsstraßen
KLIWAS-Projekt 5.05: Klimabedingte
Änderung der Lebensdauer und des
Umweltverhaltens von Wasserbaumate-
rialien in Binnenwasserstraßen

2012-2014: Nanopartikel – Quantitativer Transport
in Bundeswasserstraßen

2013-2016: COST Action ES1205: The transfer of
engineered nanomaterials from wastewa-
ter treatment and stormwater to rivers

Experimentelle Bewertung des Biomagnifikationspotenzials von Chemikalien

Christian Schlechtriem

1 Einleitung

Bioakkumulationsstudien befassen sich mit der Anreicherung von Chemikalien im Organismus. Dabei wird in der Regel die Aufnahme von Substanzen über die Nahrung (Biomagnifikation) von der direkten Anreicherung aus der abiotischen Umwelt (Biokonzentration) unterschieden. Experimentell bestimmte Biokonzentrationsfaktoren sind ein wichtiges Element der Bewertung stofflicher Risiken. Basis für die Durchführung von Bioakkumulationsstudien an Fischen ist die Richtlinie OECD 305 (OECD 2012). Insbesondere für Chemikalien hoher Lipophilität ($\log P > 5$) stellt die Durchführung von Biokonzentrationsstudien häufig ein Problem dar. Die schlechte Wasserlöslichkeit lipophiler Substanzen beeinträchtigt die Einstellung stabiler Testkonzentrationen und kann unter bestimmten Bedingungen zu unpräzisen Messungen der Testsubstanz im Medium führen. Zudem reichern sich Chemikalien mit steigender Lipophilität in der Umwelt verstärkt über die Nahrungskette an, so dass den Biomagnifikationsprozessen eine höhere Beachtung geschenkt werden muss. Für Chemikalien mit schlechter Wasserlöslichkeit steht daher in der revidierten Richtlinie OECD 305 ein alternatives Testdesign zur Durchführung von Bioakkumulationsstudien auf Basis von Fütterungsexperimenten zur Wahl. Ziel dieser Studien ist die Bestimmung eines Biomagnifikationsfaktors (BMF).

2 Biomagnifikationsstudien nach OECD 305

Der Fütterungstest nach OECD 305 besteht aus zwei Phasen. Während der 7-14 Tage dauernden Aufnahmephase wird den Versuchstieren (z. B. Regenbogenforelle oder Karpfen) täglich ein mit einer oder mehreren Testsubstanzen angereichertes kommerzielles Fischfutter verabreicht. In der anschließenden Ausscheidungsphase erhalten die Tiere bis zu 28 Tage das reine, nicht kontaminierte Futtermittel, um die Abnahme der zuvor im Gewebe angereicherten Testsubstanz zu untersuchen. Der BMF, als Verhältnis der Konzentration im Gesamtfisch zur Konzentration im Futter im Gleichgewicht zwischen Aufnahme und Elimination, kann anschließend über die Betrachtung der Kinetik von Aufnahme und Elimination für die jeweilige Testsubstanz bestimmt werden. Die Größe der für Biomagnifikationsstudien verwendeten Versuchstiere entspricht den Vorgaben für Biokonzentrationsstudien.

3 Herstellung von Versuchsfuttermitteln

Bei der Durchführung von Biomagnifikationsstudien sollte ein geeignetes kommerzielles Fischfuttermittel (0,6-1,2 mm Pelletdurchmesser) zum Einsatz kommen. Für die Herstellung von Versuchsfuttermitteln bieten sich je nach physikalischen Eigenschaften und Löslichkeit der Testsubstanzen unterschiedliche Anreicherungsverfahren an. Für die Oberflächenanreicherung der Futterpellets mit fettlöslichen Testsubstanzen empfiehlt die Richtlinie das Mischen der Pellets mit Fisch- oder Pflanzenöl, in dem die zu testende Substanz zuvor gelöst wurde. Testsubstanzen können alternativ durch ein organisches Lösungsmittel auf die Pellets aufgesprüht werden, wofür sich der Einsatz eines modifizierten Rotorevaporators empfiehlt (GOERITZ et al. 2013). Die Analyse von angereicherten Futtermittelproben hat gezeigt, dass mit beiden Methoden eine homogene Verteilung von Testsubstanzen in Versuchsfuttermitteln erzielt werden kann.

Die Stabilität der mit stark fettlöslichen Testsubstanzen ($\log K_{OW} > 5$) angereicherten Pellets ist in der Regel ausreichend und schließt das Herauslösen der Testsubstanzen im Wasser vor Aufnahme des Futters durch die Versuchstiere weitgehend aus. Biomagnifikationsstudien werden jedoch auch für oberflächenaktive Substanzen empfohlen, für die aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften die Durchführung von Biokonzentrationsstudien ungeeignet ist. Durch die geringe Stabilität der mit diesen Substanzen angereicherten Pellets kann es zu beachtlichen Lösungsverlusten während der Fütterung kommen, wie am Beispiel von Perfluoroalkyl-Substanzen (PFAS) gezeigt werden konnte (Abb. 1). Mit abnehmender Kettenlänge wurde in diesem Fall eine starke Zunahme der Lösungsverluste beobachtet, die für Perfluorbutansulfonat (PFBS) nach 10-minütiger Inkubation in Wasser bereits rund 50 % der im Futter angereicherten Substanzmenge betrug. Auf eine unmittelbare Aufnahme des Futters durch die Versuchstiere ist in diesen Fällen zu achten.

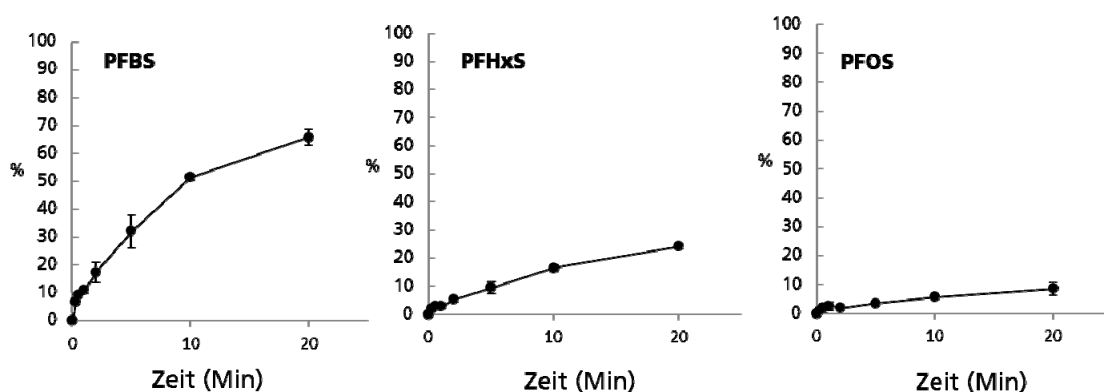


Abb. 1: Lösungsverluste (%) nach Inkubation in Wasser aus Versuchsfutter (Pelletgröße 0,8 mm), das mit Perfluoroalkyl-Substanzen (PFAS) unterschiedlicher Kettenlänge angereichert wurde. PFBS - Perfluorbutansulfonat; PFHxS - Perfluorhexansulfonat; PFOS - Perfluoroctansulfonat; (Studie des Fraunhofer IME).

4 Kinetische Berechnung des BMF

Der BMF einer Substanz ist ein Maß für die Anreicherung der jeweiligen Substanz in einem bestimmten Organismus über die Nahrung. Nach Einstellung des Gleichgewichtszustands zwischen Aufnahme einer Testsubstanz aus dem Versuchsfuttermittel und Elimination der Testsubstanz aus dem Fischkörper gilt bei konstanter Futterkonzentration:

$$\text{BMF} = c(\text{Organismus}) / c(\text{Futter}) \quad [\text{Formel 1}]$$

Auf Basis der im Rahmen von BMF-Studien nach OECD 305 ermittelten Eliminationsrate, der Assimilationseffizienz sowie der Wachstumsrate der Tiere kann ein kinetischer BMF berechnet werden (Formel 2). Dabei wird die Aufnahmerate durch Multiplikation der Fütterungsrate (I) mit der Assimilationseffizienz (α) erhalten. Als Eliminationsrate geht die wachstumskorrigierte Depurationsrate K_{2g} in die Berechnung des BMF ein. Dadurch wird ein möglicher Verdünnungseffekt durch das Wachstum der Forellen herausgerechnet.

$$\text{BMF} = \frac{I * \alpha}{K_{2g}} \quad [\text{Formel 2}]$$

Mit der Assimilationseffizienz α wird die Effizienz der Aufnahme der Testsubstanzen aus dem Versuchsfuttermittel über den Darm beschrieben. Die Depurationsrate K_2 wird aus den Gesamtkonzentrationen der Testsubstanz im Fisch im Verlauf der Eliminationsphase errechnet. Aus der Differenz der Depurationsrate und der Wachstumsrate ergibt sich die um das Wachstum der Tiere korrigierte Depurationsrate K_{2g} .

Die Berechnung der Assimilationseffizienz erfolgt mittels Formel 3, wobei der Parameter $C_{0, \text{Depuration}}$ der Konzentration der Testsubstanz im Fischgewebe zu Beginn der Depurationsphase entspricht. C_{Futter} beschreibt die Konzentration der Testsubstanz im Futtermittel. Die Dauer der Substanzaufnahme (Anzahl Tage) geht über den Parameter „t“ in die Berechnung ein.

$$\alpha = \frac{C_{0, \text{Depuration}} * K_2}{I * C_{\text{Futter}}} * \left(\frac{1}{1 - e^{(-K_2 * t)}} \right) \quad [\text{Formel 3}]$$

Der Lipidgehalt der Versuchstiere (L_{Fisch}), der einen starken Einfluss auf die Bioakkumulation hydrophober Substanzen hat, und der Fettgehalt des Futters (L_{Futter}) können in der Praxis so stark variieren, dass eine Korrektur der berechneten Biomagnifikationsfaktoren erforderlich wird. Aus dem durchschnittlichen Fettgehalt der Versuchstiere und dem Fettgehalt des Futters kann dafür ein Lipid-Korrekturfaktor (L_c) berechnet werden (Formel 4).

$$L_c = \frac{L_{\text{Fisch}}}{L_{\text{Futter}}} \quad [\text{Formel 4}]$$

Die Berechnung lipidkorrigierter BMF (BMF_L) erfolgt mittels Formel 5:

$$\text{BMF}_L = \frac{\text{BMF}}{L_c} \quad [\text{Formel 5}]$$

Die korrekte Bestimmung der Fettgehalte in den Futtermittel- und Versuchstierproben setzt die Nutzung geeigneter Extraktionsverfahren zur Fettbestimmung voraus (SCHLECHTRIEM et al. 2012).

5 Ringtest

Die Durchführung von Biomagnifikationsstudien gemäß der revidierten Richtlinie wurde im Jahr 2011 in einem internationalen Ringtest validiert, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und mögliche Abweichungen in den erzielten Ergebnissen der beteiligten Labore zu bestimmen. Dafür wurden Biomagnifikationsstudien mit Regenbogenforellen durchgeführt. Neben dem Testlabor für Fischstudien des Fraunhofer IME, Schmallenberg, waren neun weitere Labors aus den USA, Kanada, Japan, England, Frankreich, Norwegen, der Schweiz und Deutschland an der Studie beteiligt. Der Ringtest hat die Eignung des Testdesigns zur Durchführung von Biomagnifikationsstudien mit Fischen nach OECD 305 unter Beweis gestellt (LAMPI et al. 2012).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die revidierte Richtlinie OECD 305 ermöglicht es, die stoffspezifischen Expositionspfade von Testsubstanzen bei der Durchführung von Bioakkumulationsstudien stärker zu berücksichtigen. Die Durchführung von Biomagnifikationsstudien nach OECD 305 führt zur Berechnung von BMF-Werten, die neben den herkömmlichen BCF-Werten eine neue „Währung“ für die Bioakkumulationsbewertung darstellt. Die fehlende Möglichkeit der Umrechnung beider Faktoren und das Fehlen regulatorischer BMF-Schwellenwerte begrenzen jedoch bislang den Wert von Biomagnifikationsfaktoren für die Stoffbewertung.

Die Durchführung von Biomagnifikationsstudien nach OECD 305 führt zu einem weiteren nicht unerheblichen Verbrauch an Versuchstieren. Die Entwicklung alternativer Testverfahren zur Bestimmung von BMF-Werten auf Basis von *In-vitro*-Methoden wäre daher wünschenswert.

Literatur

- GOERITZ, I., P. WHALLEY, P. SEYMOUR, C. ATORF, M. KLEIN, C. SCHLECHTRIEM (2013): Investigation into feed preparation for regulatory fish metabolism studies. Journal of the Science of Food and Agriculture. in press. DOI: 10.1002/jsfa.6262
- LAMPI, M., D. MERCKEL, M. CROOKES, C. RAUERT, T. TRAAS, E. BLEEKER, A. DE SILVA, R. HOKE, Y. INOUE, N. HASHIZUME, D. LETINSKI, A. LILLICRAP, U. MEMMERT, T. PARKERTON, C. SCHLECHTRIEM, M. VAUGHAN, K. WOODBURN, T. YOSHIDA, S. ZOK (2012): A ring test of the draft OECD 305 bioconcentration test guideline dietary exposure method. 6th SETAC World Congress/SETAC Europe 22nd Annual Meeting, 20-24 May 2012, Berlin, Germany.
- OECD 305 (2012): Bioaccumulation in Fish: Aqueous and Dietary Exposure. OECD Guidelines for Testing of Chemicals, OECD, Paris, www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-305-bioaccumulation-in-fish-aqueous-and-dietary-exposure_9789264185296-en (letzter Zugriff 17.06.2013)
- SCHLECHTRIEM, C., A. FLIEDNER, C. SCHÄFERS (2012): Determination of lipid content in fish samples from bioaccumulation studies: Contributions to the revision of guideline OECD 305. Environmental Sciences Europe. 24: 13.



Kontakt:

Dr. Christian Schlechtriem

Fraunhofer IME

Auf dem Aberg 1

57392 Schmallenberg

Tel.: 02972/ 302 186

E-Mail:

christian.slechtriem@ime.fraunhofer.de

2004

Dissertation an der Universität Hohenheim am
Institut für Tierproduktion in den Tropen und Sub-
tropen (Aquakultur)

2004-2006

Postdoc im National Water Research Institute,
Burlington, Canada

2006-2008

Institute of Aquaculture, Stirling, Scotland, UK
(EU - Marie Curie Intra European Fellowship)

2008-2009

Gastwissenschaftler an der Swedish Agricultural
University, Uppsala, Sweden

seit 2009

Leiter des Labors für Bioakkumulation und Fisch-
metabolismus am Fraunhofer IME in Schmallen-
berg (Institut für Molekularbiologie und Ange-
wandte Oekologie)

Projektbearbeitung:

- 2011-2014: Weiterentwicklung der Kriterien zur
Bioakkumulation unter REACH, UBA,
FKZ 3711 63 405/02
- 2011-2014: Untersuchung von nicht lipidbasiertem
Bioakkumulationsverhalten von Stoffen,
UBA, FKZ 3711 63 405/01
- 2010-2013: Revision der Prüfmethode OECD 305
„Bioconcentration: flow through fish
test“ zur verbesserten Identifizierung
von PBT-Stoffen und zur Reduzierung
der eingesetzten Versuchstiere, UBA,
FKZ 3710 63 402 2
- 2010-2011: Validierung der Testrichtlinie für den
Bioakkumulations-Fütterungs-Test an
Fischen, Analytik, UBA,
FKZ 3710 63 402 1
- 2009-2010: Suitability of solid-phase microextrac-
tion (SPME) for fish bioconcentration
studies according to OECD TG 305,
UBA, FKZ 36301240
- 2009: Lipid measurement. Contributions to
the Revision of TG OECD 305.
UBA/OECD.

In der Reihe BfG-Veranstaltungen sind bisher u. a. erschienen:

- | | |
|--------|--|
| 1/2007 | Höhenmessungen mit GPS – Status quo und Entwicklungstendenzen |
| 2/2007 | Röhricht an Bundeswasserstraßen (im norddeutschen Raum) |
| | |
| 1/2008 | Neue Wege der Schadstoffbekämpfung |
| 2/2008 | Ultraschall in der Hydrometrie: neue Technik – neuer Nutzen? |
| 3/2008 | Effektive und qualitätsgesicherte Abwicklung von Sediment-/Baggergutuntersuchungen in der WSV |
| 4/2008 | Saisonale Vorhersagesysteme in Meteorologie und Hydrologie |
| 5/2008 | Umweltaspekte des Einsatzes von industriell hergestellten Wasserbausteinen in Bundeswasserstraßen |
| 6/2008 | Wasserbewirtschaftung und Niedrigwasser |
| | |
| 1/2009 | Wasserstandsinformationsdienste der BfG für die Bundeswasserstraßen |
| 2/2009 | Sediment Contact Tests. Reference conditions, control sediments, toxicity thresholds |
| 3/2009 | Sedimentologische Prozesse – Analyse, Beschreibung, Modellierung |
| 4/2009 | Ingenieurvermessung im Bauwesen der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung |
| 5/2009 | Verfahren der ökotoxikologischen (Risiko-) Bewertung in der Umweltsicherung |
| 6/2009 | Softwarelösungen für ein integriertes Hochwassermanagement |
| 7/2009 | Aspekte des Schadstoffmonitorings an Schwebstoffen und Sedimenten in der aquatischen Umwelt |
| | |
| 1/2010 | Flusssysteme in Raum und Zeit |
| 2/2010 | Berücksichtigung verkehrs- und bautechnischer Emissionen und Immissionen in Umweltverträglichkeitsprüfungen |
| 3/2010 | Pathogene Vibrionen in der marinen Umwelt |
| 4/2010 | Riskobewertung stofflicher Belastungen |
| 5/2010 | Screeningverfahren zur Erfassung endokriner Wirkungen in der aquatischen Umwelt |
| | |
| 1/2011 | Erfassung und Bewertung des hydromorphologischen Zustands in Wasserstraßen |
| 2/2011 | Umweltauswirkungen von Wasserinjektionsbaggerungen |
| 3/2011 | Zeitgemäße Erfassung und Bereitstellung von Geobasisdaten für die WSV |
| 4/2011 | EurAqua Symposium Impact of climate change on water resources – 200 years hydrology in Europe – a European perspective in a changing world |
| 5/2011 | Schadstoffdynamik in Flussgebieten – Ursachen, Wirkungen und Konsequenzen stofflicher Veränderungen in Raum und Zeit |
| | |
| 1/2012 | Partikuläre Stoffströme in Flusseinzugsgebieten |
| 2/2012 | Überregionale Wasserbewirtschaftung – Entwicklung und Einsatz eines Informationssystems und verschiedener Modelle |
| 3/2012 | Dynamik des Sedimenthaushaltes von Wasserstraßen |
| 4/2012 | Pathogenic <i>Vibrio</i> spp. in Northern European Waters |
| 5/2012 | Baumaterialien und Oberflächengewässer |
| 6/2012 | Hydro-ökologische Modellierungen und ihre Anwendungen |
| 7/2012 | Monitoring, Funktionskontrollen und Qualitätssicherung an Fischauftiegsanlagen. 2. Kolloquium zur Herstellung der ökologischen Durchgängigkeit der Bundeswasserstraßen |
| | |
| 1/2013 | Wissen was war ... – Rückblick auf hydrologische Extreme |
| 2/2013 | Die Bundeswasserstraßen im Blickfeld ökologischer Zielsetzungen gemäß WRRL – Erreichtes und Erreichbares |
| 3/2013 | Geomorphologische Prozesse unserer Flussgebiete |
| 4/2013 | FLYS goes WEB: Eröffnung eines neuen hydrologischen Fachdienstes in der BfG |
| 5/2013 | Neue Entwicklungen in der Gewässervermessung |
| 6/2013 | Die Zukunft des Wasserhaushaltes im Elbeinzugsgebiet / Budoucnost vod-ního režimu v povodí Labe |